

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних робіт

«Хімія матеріалів»

з дисципліни «Хімія матеріалів та фазові перетворення»
для студентів спеціалізації 6.090102 «Фізика і технологія мікро- і
наноелектроніки»

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № від .12.08

Методичні вказівки до лабораторних робіт «Хімія матеріалів»
з дисципліни «Хімія матеріалів та фазові перетворення» для студентів
спеціальності 6.090102 «Фізика і технологія мікро- і наноелектроніки»
/ Укладачі Н.П.Клочко, В.Р.Копач. Харків НТУ «ХПІ», 2009. – 52 с.

Укладачі: Н.П.Клочко,
В.Р.Копач

Рецензент проф. С.М. Грігоров

Кафедра Фізичного матеріалознавства для електроніки та
геліоенергетики

ВСТУП

Лабораторна робота № 1. Приготування розчинів

Лабораторна робота № 2. Якісний хімічний аналіз неорганічних сполук.
Визначення катіонів металів.

Лабораторна робота № 3. Якісний хімічний аналіз аніонів неорганічних сполук.

Лабораторна робота № 4. Якісний хімічний аналіз твердого тіла з метою виявлення в ньому різних катіонів і аніонів.

Лабораторна робота № 5. Кількісний хімічний аналіз неорганічних сполук. Техніка титрометричного аналізу.

Лабораторна робота № 6. Кількісний хімічний гравіметричний аналіз неорганічних сполук.

Лабораторна робота № 7.7 Хімічні властивості елементарних напівпровідників.

Лабораторна робота № 8. Хімія напівпровідникових сполук.

ВСТУП

Грань, яка розділяє фізичні та хімічні науки, нерідко виявляється важко визначеною, умовною, як, наприклад, між фізикою та хімією нано- та мікроструктурованих функціональних матеріалів. Хоча визначення властивостей функціональних матеріалів для нано- та мікроелектроніки зазвичай виконують фізики, основний прогрес в цій галузі досягається за допомогою хімічного синтезу і вивчення хімічного складу цих матеріалів. До того ж, найважливіші наукові відкриття в галузі нанотехнологій, а саме: фотонні кристали, фулерени, вуглецеві нанотрубки, наночастинки, що самоорганізуються, мезопористі матеріали і т.п., пов'язані з хімією, а хімічний аналіз електронних і наноматеріалів займає рівноправне місце поряд з фізичними методами аналізу.

Тому в межах учбового напрямку «Мікро- і наноелектроніка» спеціалізації «Фізика і технологія мікро- та наноелектроніки» передбачається викладання курсу «Хімія матеріалів та фазові перетворення», для ефективного засвоєння якого заплановано виконання лабораторних робіт згідно методичних вказівок «Хімія матеріалів» за наступною тематикою: приготування розчинів, якісний і кількісний хімічний аналіз неорганічних сполук, синтез та дослідження хімічних властивостей напівпровідників. Лабораторні роботи містять теоретичні відомості, експериментальну частину та контрольні запитання і завдання і мають на меті наступне. Набуття навичок приготування розчинів за їх густиною, за масовими частками, мольними долями, процентною концентрацією, титром, молярними, нормальними і моляльними концентраціями речовин. Ознайомлення з принципами якісного хімічного аналізу неорганічних сполук та визначення катіонів металів і аніонів неорганічних солей. Освоєння кількісних титрометричного та гравіметричного аналізів, електрогравіметрії, внутрішнього електролізу та контактного обміну. Статистична обробка одержаних результатів. Дослідження хімічних властивостей елементарних напівпровідників та їх сполук. Синтез бінарних напівпровідникових сполук та дослідження їх хімічних властивостей. Методичні вказівки призначені для студентів матеріалознавчих спеціальностей.

Лабораторна робота № 1. Приготування розчинів

Мета роботи: Набуття навичок точного зважування речовин і приготування розчинів за заданими масовими частками речовин, мольними долями, процентною концентрацією, титром та їх молярними, нормальними і моляльними концентраціями. Приготування розчинів за їх густиною.

Теоретичні основи

Для приготування розчинів необхідно мати ваги. Якщо маса речовини не перевищує 100г, застосовують аналітичні ваги. У разі, коли для приготування розчинів використовують рідкі вихідні речовини, найчастіше застосовують ареометри.

Правила поводження з аналітичними вагами

Аналітичні ваги показано на рисунку 1.1. Це точний фізичний прилад, поводження з яким вимагає обережності. Для того, щоб ваги не псувалися, а зважування давало точні результати, суворо дотримуйтеся наступних правил [1].

1. Перед кожним зважуванням (або перед серією зважувань) перевірте стан ваг, м'якою ганчіркою зніміть пил з чашок ваг та встановіть нульову точку ваг.

2. Якби несправності не були помічені під час огляду ваг, що б не трапилось з вагами під час роботи, ні в якому разі не намагайтесь відремонтувати ваги самостійно, а обов'язково зверніться до викладача.

3. Не торкайтесь неаретованих ваг. Предмет, що звішується, та різноважки кладіть на чашки ваг та знімайте з них тільки після аретировки ваг. Диск аретира слід повертати повільно і обережно.

4. Не зсувайте ваги з їх місця.

5. Ніколи не нагружайте ваги більш встановленої максимальної нагрузки, зазвичай 100 г, бо це призводить до їх псування.

6. Не ставте на ваги вологі або брудні предмети. Не розсипайте й не розливайте нічого всередині шафи ваг.

7. Не кладіть речовину, яку зважуєте, безпосередньо на чашку ваг. Не зважуйте її на листку паперу, оскільки, по-перше, папір є гігроскопічним, по-друге, з нього не вдається повністю (без втрат) перенести речовину, що



Рис.1.1 – Аналітичні ваги

зважується, до судини, в якому її будуть розчиняти (частина речовини обов'язково залишиться на папері). Тому речовину, яку звішують, поміщають або в спеціальні вагові стаканчики з пришліфованою кришкою (в бюкси), які показано на рисунку 1.2, або на часове скло, або, насамкінець, в стакан, тигель, пробірку і т.п.

8. Гігроскопічні речовини а також рідини, особливо ті, що виділяють їдкі випаровування, які впливають на ваги, потрібно обов'язково зважувати в закритих судинах (бюксах).

9. Не зважуйте гарячих (або занадто холодних) предметів, оскільки це призведе до неправильних показань ваг (гарячий предмет матиме меншу вагу, а холодний – меншу вагу, ніж дійсна).

Для того, щоб предмет, який зважується, мав температуру, як у ваг, його треба залишити не менш ніж на 20 хвилин біля ваг. Оскільки під час

перебування на повітрі можливе поглинання предметом значної кількості водяної пари, що призведе до збільшення його ваги, предмет слід



Рис.1.2 - Бюкси

видержувати в ексикаторі, який показано на рисунку 1.3. В нижнє відділення ексикатора поміщають шматки свіжо відпаленого оксиду кальцію (негашеного вапна) CaO або (що гірше) прожареного хлориду кальцію CaCl_2 , які поглинають водяну пару, тому повітря в ексикаторі стає сухим, і речовина в верхньому відділенні ексикатора при охолодженні не поглинає водяної пари. Шліф ексикатора повинен бути добре змазаним тонким шаром сплаву вазеліну з воском (або з парафіном). Відчиняючи ексикатор, кришку слід зсовувати вбік в горизонтальному положенні, а не піднімати догори. При перенесенні ексикатора на інше місце кришку придержують великими пальцями обох рук, оскільки вона може легко вислизнути, упасти і розбитися.

10. Не торкайтеся внутрішніх деталей ваг і різноважок пальцями. Різноважки слід класти і знімати за допомогою спеціальних пінцетів.

12. Кожну різноважку обов'язково треба класти в спеціальне гніздо в ящику.

Техніка зважування на аналітичних вагах

Зважування на аналітичних вагах виконуйте в наступній послідовності:

1. Відрегулюйте положення нульової точки. Для цього обережно поверніть диск аретира. При ненагружених вагах положення стрілки

повинно точно співпадати з нулем шкали. Якщо такого співпадіння немає, його треба досягти за рахунок переміщення шляхом обертання в той чи інший бік головок регулюючих гвинтів на плечах ваг.



Рис.1.3 – Ексикатор

2. Помістіть предмет, який зважуєте, на ліву чашу ваг. За допомогою різноважок з ящика знайдіть число цілих, десятих і сотих грама. Під час кожного накладання різноважок ваги повинні бути аретованими.

3. Число тисячних грама (одиниць міліграмів) визначаєте за шкалою аретира.

Усунення впливу нерівноплічності ваг

Як відомо з фізики, ваги – це рівноплічний важіль першого роду, і тільки при абсолютній точності довжин плечей коромисла показання ваг можуть бути правильними. Однак на практиці повне здійснення цієї умови є неможливим, тому в разі необхідності дуже точного зважування вдаються до спеціальних прийомів по усуненню впливу нерівноплічності ваг. Предмет, який зважують, спочатку кладуть на ліву чашу ваг і зважують за допомогою різноважок, які кладуть на праву чашу. Одержують вагу P_1 . Потім його зважують на правій чаші ваг, а різноважки поміщають на ліву чашу. Одержують вагу P_2 . Дійсна вага предмета є середнім геометричним P_1 і P_2 .

$$P = \sqrt{P_1 P_2} \quad (1.1)$$

Оскільки значення P_1 і P_2 дуже мало відрізняються один від одного, їх середнє геометричне практично дорівнює середньому арифметичному, яке розраховувати значно простіше. Тому можна використовувати формулу

$$P = \frac{1}{2} (P_1 + P_2) \quad (1.2)$$

Приведення ваги тіла до її істинного значення (в пустоті)

Як витікає з закону Архімеда, при зважуванні в повітрі тіла і різноважки, за допомогою яких зважують, втрачають в вазі стільки, скільки важить об'єм витісненого ними повітря. А оскільки об'єми у тіла і у різноважок різні, то різними будуть і втрати ваги, що може призвести до похибок у зважуванні. Для усунення цих похибок і знайдення істинної ваги P_0 (ваги в пустоті) застосовують формулу, яка враховує густоту різноважок ρ_p , густоту повітря ρ_n та густоту тіла, яке зважується, ρ_t .

$$P_0 = P + \rho_n [(P / \rho_t) - (P / \rho_p)] \quad (1.3)$$

Техніка взяття наважки

Перший спосіб. Спочатку точно зважують пусте часове скло (або бюкс), після чого поміщають в нього потрібну кількість речовини і знову точно зважують скло з речовиною. Різниця обох зважувань дає величину взятої наважки. Після закінчення зважування речовину обережно пересипають в стакан або колбу, де будуть готувати розчин. Для цього часове скло або бюкс обережно нахиляють над стаканом, щоб наважка сповзла вниз в стакан або колбу, не утворюючи пилу, щоб запобігти втрат речовини. Потім змивають в стакан або колбу залишені крихти речовини струмом дистильованої води з промивалки.

Другий спосіб. Потрібну кількість речовини, яку аналізують, точно зважують разом з часовим склом. Після цього наважку обережно пересипають в стакан, а скло з залишеними крихтами речовини знову

зважують. За різницею обох зважувань знаходять взятую наважку. Цей спосіб особливо зручний тоді, коли потрібно взяти кілька наважок однієї і тієї ж речовини.

Концентрації розчинів

Для приготування розчинів необхідно вміти правильно розрахувати їхню концентрацію. *Концентрація* – це кількість речовини, розчиненої в певній кількості розчинника чи в певній кількості розчину.

Концентрацію розчинів виражають по-різному. В хімічній практиці найбільш поширені такі способи визначення концентрації [2].

1. *Масова частка речовини* – число одиниць маси (наприклад, число грамів) розчиненої речовини на одиницю (число грамів) маси розчинника.

2. *Процентна концентрація речовини за масою* - число одиниць маси (наприклад, число грамів) розчиненої речовини на 100 одиниць (наприклад, на 100 грамів) маси розчину.

Дуже часто для визначення концентрацій вдаються до поняття *моля* і *еквівалента*. *Моль* – це кількість речовини, яка вміщує стільки молекул, атомів, іонів, електронів та інших структурних одиниць, скільки їх вміщується в 12 г ізотопу карбону ^{12}C . *Еквівалент (хімічний еквівалент) елемента* – така кількість елемента, яка сполучається з 1 молем атомів гідрогену або заміщують таку ж кількість атомів гідрогену в хімічних реакціях. *Еквівалент (хімічний еквівалент) складної хімічної сполуки* – це така її кількість, яка взаємодія без залишку з 1 еквівалентом гідрогену або, взагалі, з 1 еквівалентом будь-якої іншої речовини.

Маса 1 моля (мольна маса) речовини, яку виражають в грамах, має те ж саме числове значення, що і його відносна молекулярна (атомна) маса, виражена в атомних одиницях маси. Знаходять *мольну масу речовини* за допомогою Періодичної системи Д.І.Менделєєва як суму відносних атомних мас елементів, які її складають, і виражають в г/моль.

Маса 1 хімічного еквівалента називається його *еквівалентною масою*. *Еквівалентна маса кислоти* дорівнює її мольній масі, поділеній на основність кислоти. *Еквівалентна маса основи* дорівнює її мольній масі, поділеній на валентність металу, який створює основу. *Еквівалентна маса*

солі дорівнює її мольній масі, поділеній на добуток валентності металу і числа атомів металу в молекулі.

3. *Молярна концентрація (молярність)(M)*- число молей речовини, розчиненої в 1 л розчину.

4. *Еквівалентна концентрація (нормальність)(n або N)*- число хімічних еквівалентів речовини, розчиненої в 1 л розчину.

Використовуючи розчини, концентрація яких виражена нормальністю, легко розрахувати, в яких об'ємних відношеннях вони повинні бути змішані, щоб розчинені речовини прореагували без залишку, оскільки *об'єми розчинів реагуючих речовин V_1 і V_2 обернено пропорційні їх нормальностям N_1 і N_2 (правило еквівалентів):*

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \quad (1.4)$$

5. *Моляльність (m)* – число молей речовини, розчиненої в 1000 г розчинника.

6. *Мольна доля* – відношення числа молей даної речовини n_1 до загального числа молей всіх речовин, які є в розчині $n_1 + n_2 + n_3 + \dots n_m$:

$$\text{Мольна доля} = n_1 / (n_1 + n_2 + n_3 + \dots n_m) \quad (1.5)$$

7. *Титр (T)* – кількість речовини в грамах, яка міститься в 1 мілілітрі (1мл) розчину.

Правила застосування ареометрів

У разі необхідності приготування розчинів з вихідних рідин використовують ареометри, які показано на рисунку 1.4. Ареометри – це скляні запаяні ампули у формі поплавків, в верхній вузькій частині яких є шкала з поділками. Ці поплавки містять певну кількість металевих дробин, через що занурюються у рідину так, що при вільному плаванні рівень поверхні рідини співпадає з позначкою на шкалі ареометра, яка чисельно

дорівнює *густині рідини ρ* при температурі 20°C в грамах на кубічний сантиметр (г/см^3). Покази шкали ареометра фіксують по нижньому меніску,

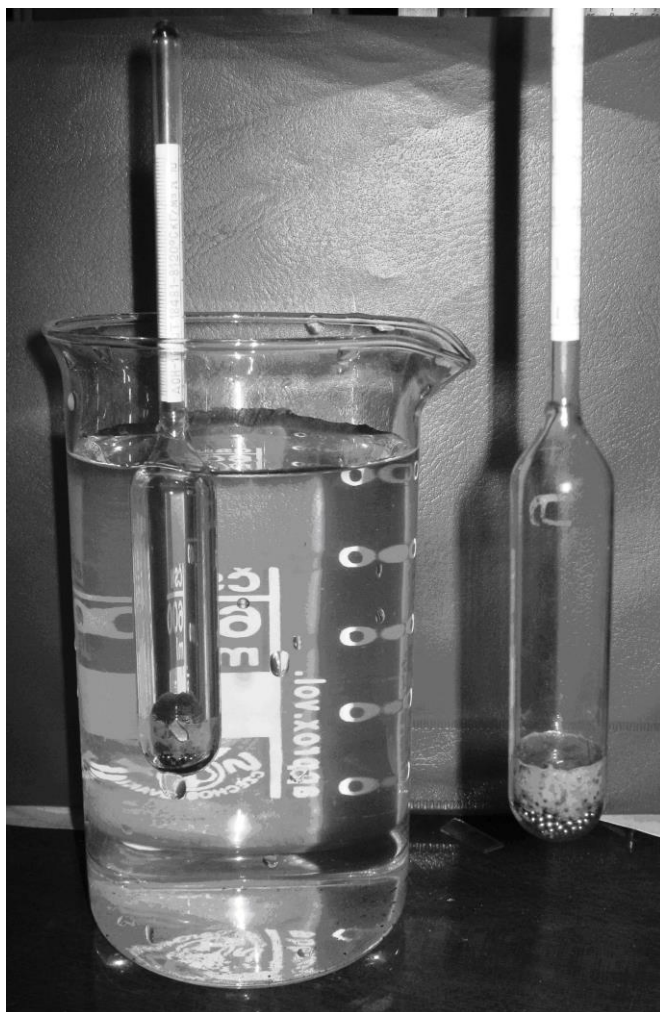


Рис.1.4 - Ареометри

якщо рідина прозора, або по верхньому меніску, якщо рідина непрозора. Густина визначають з точністю до третього десяткового знака.

Вихідну рідину певної ймовірної концентрації наливають у скляний циліндр або колбу на $\frac{3}{4}$ об'єму. За довідником [3] визначають густину цієї речовини. З набору ареометрів беруть потрібний і встановлюють точне значення густини вихідної речовини і, за довідником [3], точне значення її концентрації. Розраховують згідно «правила хреста» [4], скільки треба додати розчинника (найчастіше, води), щоб отримати розчин з необхідною концентрацією. Додають розчинник. За допомогою ареометра визначають густину отриманого розчину. У разі, якщо отримана концентрація розчину дещо відрізняється від необхідної, розраховують кількість вихідної речовини або кількість розчинника, який необхідно додати, після чого корегують

розчин і пересвідчуються за допомогою ареометра, що виготовлено розчин необхідної концентрації.

Експериментальна частина

Приготування розчинів різних концентрацій

Дослід 1. Приготувати 50 мл 8% розчину NaCl з 20% розчину NaCl.

Розрахунки вести за правилом «хреста»:

$$\begin{array}{ccc}
 20 & & 8 \text{ вагових частин} \\
 & \backslash & / \\
 & 8 & \\
 & / & \backslash \\
 0 & & 12 \text{ вагових частин}
 \end{array}$$

Дослід 2. З розчинів H_2SO_4 густиною 1.84 і густиною 1.02 приготувати розчин H_2SO_4 густиною 1.68. Визначити процентну, еквівалентну, молярну і молярну концентрації, а також титр одержаного розчину. Розрахунки вести за правилом «хреста»:

$$\begin{array}{ccc}
 1.84 & & 0.66 \text{ об'ємних частин} \\
 & \backslash & / \\
 & 1.68 & \\
 & / & \backslash \\
 1.02 & & 0.16 \text{ об'ємних частин}
 \end{array}$$

Дослід 3. З розчину з густиною 1.79 і з води ($\rho = 1.0$) приготувати 1 л розчину з густиною 1.71. Визначити процентну, еквівалентну, молярну і молярну концентрації, а також титр одержаного розчину. Розрахунки вести за правилом «хреста»:

$$\begin{array}{ccc}
 1.79 & & 0.21 \text{ об'ємних частин} \\
 & \backslash & / \\
 & 1.21 & \\
 & / & \backslash \\
 1.00 & & 0.58 \text{ об'ємних частин}
 \end{array}$$

Тобто, треба взяти 0.71 об'ємних частин концентрованого розчину і додати 0.08 об'ємних частин води. Усього отримаємо $0.21 + 0.58 = 0.79$ об'ємних частин розчину. За пропорцією $1000/0.79 = x/0.21$, тобто, кількість об'ємних частин концентрованого розчину для приготування 1000 мл розчину з густиною 1.21 $x = 266$, а кількість води $1000 - 266 = 734$ мл.

Контрольні запитання та завдання

1. Скільки грамів HNO_3 містить 200 мл 0.1 н розчину?
2. Розрахуйте молярну концентрацію 5%-ного розчину NaCl , якщо його густина дорівнює $\rho = 1.034 \text{ г/см}^3$.
3. Чому дорівнює нормальність 10%-ного розчину NaCl , якщо його густина дорівнює $\rho = 1.071 \text{ г/см}^3$.
4. Визначте процентну концентрацію насиченого розчину KNO_3 , якщо коефіцієнт його розчинності при 60°C дорівнює 110 г в 100 г води.
5. Визначте молярність розчину H_2SO_4 , якщо для нейтралізації 40 мл H_2SO_4 треба додати 14 мл 0.3 н розчину їдкового калію.
6. Скільки грамів 30%-ного розчину NaCl треба додати до 300 г води, щоб одержати 10%-ний розчин NaCl ?
7. Визначте процентну концентрацію насиченого розчину NaCl , якщо розчинність його при 25°C дорівнює 36 г в 100 г води.
8. Знайдіть молярність 36.2% розчину NaCl , густина якого дорівнює $\rho = 1.18 \text{ г/см}^3$.
9. Визначте молярну концентрацію 10%-ного розчину NaCl .
10. Визначте мольні долі міді та олова в їх сплаві, якщо в 8.1 г сплаву міститься 3 г олова і 5.1 г міді.

Лабораторна робота № 2. Якісний хімічний аналіз неорганічних сполук. Визначення катіонів металів.

Мета роботи: Ознайомлення з принципами якісного хімічного аналізу неорганічних сполук та визначення катіонів металів за кислотно-лужною класифікацією.

Теоретичні основи

Якісний хімічний аналіз – це визначення речовин-компонентів, з яких складається досліджуваний об'єкт. Методи якісного аналізу класифікують за

характером операцій та перетворювань, і за природою властивостей речовини, яка досліджується. Розрізняють хімічні, фізико-хімічні та фізичні методи аналізу.

Хімічні методи можна класифікувати за типом хімічних реакцій на кислотно-основні, реакції з утворенням комплексних сполук, окислювально-відновлювальні і т.п.

Залежно від характеру поставлених задач розрізняють кілька видів аналізу.

1. Елементний аналіз – це встановлення наявності певних хімічних елементів в речовині, яку аналізують.

2. Фазовий аналіз – це встановлення наявності окремих фаз в матеріалі, який аналізується.

3. Молекулярний аналіз – це встановлення наявності молекул окремих хімічних сполук в матеріалі.

4. Функціональний аналіз – це встановлення наявності в сполуках окремих функціональних груп, наприклад, аміногрупи ($-\text{NH}_2$), нітрогрупи ($-\text{NO}_2$), нітрозогрупи ($-\text{NO}$), гідроксильної групи ($-\text{OH}$), карбоксильної групи ($-\text{COOH}$) та ін.

Перший етап якісного хімічного аналізу, як правило, включає розчинення проби. Найчастіше розчинником виступає вода або водні розчини кислот або лугів. Розчин вміщує катіони та аніони елементів, які підлягають визначенню. Для їх виявлення застосовують реагенти, які взаємодіють з іонами, як правило, дуже швидко, причому в більшості випадків реакції з ними є необоротними. В результаті цих реакцій утворюються гази, часто з характерним забарвленням або запахом, розчини змінюють своє забарвлення, або випадають різнокольорові осадки.

Реакції створення твердої фази

Реакції осадження та розчинення осадів використовують в аналітичній хімії для розділення аніонів, для їх виявлення в якісному аналізі та для гравіметричного та титрометричного осаджувального визначення в кількісному аналізі.

Осад малорозчинної сполуки знаходиться в хімічній рівновазі з іонами, які створюються в результаті дисоціації:



Дана рівновага характеризується константою

$$K = \frac{[M^{n+}]^x [R^{n-}]^y}{[M_xR_y]} \quad (2.2)$$

Константа не залежить від абсолютної кількості твердої фази. Тоді:

$$[M^{n+}]^x \cdot [R^{n-}]^y = \text{ПР} = \text{const} \quad (2.3)$$

Тобто, добуток концентрацій іонів малорозчинної солі в її насиченому розчині при постійних температурі і тиску є стала величина – **добуток розчинності (ПР)**. Дані про **ПР** різних хімічних сполук в воді та в різноманітних органічних розчинниках наводяться в довідниках. За їх допомогою можна, наприклад, розрахувати, скільки катіонів малорозчинної солі є в розчині, тобто, яка розчинність **P** солі, за формулою:

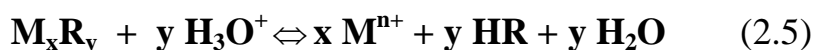
$$P = [M^{n+}] = \sqrt[x+y]{\frac{\text{ПР}}{(y/x)^y}} \quad (2.4)$$

При цьому, однак, треба мати на увазі, що:

1) Розчинність малорозчинних сполук в розчинах, де є достатня кількість сторонніх іонів, вище, ніж розрахована на підставі **ПР_{M_xR_y}**, оскільки властивості таких розчинів відмінні від властивостей ідеальних розчинів. В цьому випадку в розрахунках замість концентрацій треба використовувати активності.

2) Комплексоутворення (в тому числі, в разі великого надлишку осаджувача) також призводить до збільшення розчинності. Наприклад, розчинність AgCl в воді становить 10^{-10} М, а в 1 М NH_4OH – $3.7 \cdot 10^{-3}$ М.

3) Солі слабких кислот погано розчиняються в воді, але добре розчиняються в сильних кислотах за рахунок реакцій:



Теорія кристалізації

Осади бувають аморфними або кристалічними залежно від співвідношення швидкості утворення первинних центрів кристалізації v_1 та швидкості їх росту v_2 . Обидві швидкості залежать від пересиченості розчину:

$$v_1 = k_1 \left(\frac{Q - P}{P} \right)^n \quad (2.6)$$

$$v_2 = k_2 \left(\frac{Q - P}{P} \right) \quad (2.7)$$

де Q – концентрація речовини в пересиченому розчині; P – розчинність; k_1 , k_2 і n – сталі.

В більшості випадків $n = 4$ і $k_2 > k_1$. З формул видно, що при малих пересиченнях, тобто при малих $(Q-P)/P$, переважає швидкість росту, і одержують крупнокристалічний осад.

Найбільш суттєвою ознакою аморфних осадів є їх дуже велика загальна поверхня, яка сприяє адсорбції сторонніх речовин, а при промиванні – створенню колоїдних розчинів.

Соосаджування – це перехід в осад речовин, які самі по собі в даних умовах не повинні осаджуватися. Види соосаджування:

1) адсорбція сторонніх речовин на поверхні осаду (іноді вони не видаляються при промиванні);

2) оклюзія – попадання сторонніх речовин всередину кристалів осада внаслідок створення твердих розчинів.

Методи запобігання соосаджування

1. В разі кристалічних осадів осадження ведуть в умовах, за яких розчинність малорозчинної солі максимальна, осаджувач приливають повільно і обережно, інтенсивно перемішуючи розчин. Іноді використовують переохолодження. Великий вплив мають порядок зливання розчинів та швидкість осадження.
2. В разі аморфних осадів застосовують промивки, іонний обмін, осадження з концентрованих розчинів при високій температурі та швидке розбавлення гарячою водою, при цьому осад має меншу поверхню і швидко відмивається.

Використання соосаджування в аналітичній хімії

Соосаджування широко використовується для концентрації мікрокомпонентів, які знаходяться в розчині в дуже малій кількості, і які неможливо визначити безпосередньо в розчині.

Речовини, які захоплюють з розчину мікродомішки, називають колекторами. Перевага органічних і неорганічних горючих колекторів в тому, що їх можна легко видаляти шляхом спалювання.

Кислотно-лужна класифікація катіонів та характеристика аналітичних груп.

За кислотно-лужною класифікацією катіони поділяються на шість аналітичних груп за допомогою чотирьох групових реактивів: двомолярного розчину соляної кислоти, одномолярного розчину сірчаної кислоти, двомолярного розчину їдкого натру та концентрованого розчину аміаку. (подано у таблиці 1)

Таблиця 1 - Кислотно-лужна класифікація катіонів

Хлориди нерозчинні в воді	Хлориди розчинні в воді	
	Сульфати нерозчинні в воді	Сульфати розчинні в воді

		Гідроксиди розчинні в воді	Гідроксиди нерозчинні в воді		
			Гідроксиди розчинні в надлишку NaOH	Гідроксиди нерозчинні в надлишку NaOH	
				Гідроксиди нерозчинні в надлишку NH ₄ OH	Гідроксиди розчинні в надлишку NH ₄ OH
1-а група Ag ⁺ Pb ²⁺ Груповий реактив HCl Осади AgCl PbCl ₂	2-а група Ba ²⁺ Ca ²⁺ Груповий реактив H ₂ SO ₄ Осади BaSO ₄ CaSO ₄	3-а група K ⁺ Na ⁺ NH ₄ ⁺ Групового реактиву немає	4-а група Al ³⁺ Zn ²⁺ Груповий реактив надлишок NaOH Розчин AlO ₂ ⁻ ZnO ₂ ²⁻	5-а група Mg ²⁺ Fe ²⁺ Fe ³⁺ Груповий реактив надлишок NH ₄ OH Осади Mg(OH) ₂ Fe(OH) ₂	6-а група Cu ²⁺ Груповий реактив надлишок NH ₄ OH Розчин [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺

Перша аналітична група (катіони Ag⁺ та Pb²⁺).

Ці катіони не мають кольору. Вони утворюють осад майже зі всіма мінеральними кислотами та лугами. Соляна кислота утворює з цими катіонами практичні нерозчинні солі та є груповим реактивом на ці катіони. Для найбільш повного осадження катіонів Ag⁺ і Pb²⁺ розчин 2 М соляної кислоти приливають до розчину, що аналізується, поки її концентрація не досягне 0.3 М. Однак і в цьому випадку катіони Pb²⁺ частково залишаються в розчині, оскільки розчинність PbCl₂ є значною. Для зниження розчинності PbCl₂ розчин охолоджують і додають в нього спирт або ацетон (ефект висолювання).

Друга аналітична група (катіони Ba²⁺ та Ca²⁺).

Ці катіони не мають кольору. Нітрати, хлориди, сульфідів та ацетати цих катіонів розчинні в воді; розчинні також їх гідроксиди, які є сильними основами. Карбонати, фосфати і сульфати цих катіонів нерозчинні в воді. В якості групового реактиву використовують H₂SO₄, оскільки сульфати всіх інших катіонів, окрім вже осаджених катіонів Ag⁺ і Pb²⁺, розчинні в воді. Підтверджують наявність катіонів барію і кальцію за забарвленням полум'я їх летучими солями. Солі барію забарвлюють полум'я в жовто-зелений колір, а кальцію – в помаранчево-червоний.

Третя аналітична група (катіони K⁺, Na⁺ та NH₄⁺).

Групового реактиву немає, тому кожен з цих катіонів виявляється за допомогою окремої реакції. По кислотно-лужному методу це відбувається після видалення катіонів першої та другої груп. Майже всі солі катіонів

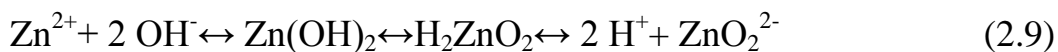
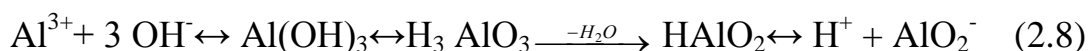
третьої групи розчинні в воді. Катіони натрію забарвлюють полум'я в інтенсивний жовтий колір. Іони калію забарвлюють полум'я в слабко-ліловий колір. Під час дії їдких лугів на солі амонію при нагріванні виділяється вільний аміак.

Четверта аналітична група (катіони Al^{3+} та Zn^{2+}).

Гідрооксиди цих катіонів мають амфотерні властивості. Відомо, що амфотерними називають такі гідроксиди, які взаємодіють з кислотами та лугами з утворенням солей і води. Тому, якщо використовувати сильний луг, який дає розчинні в воді солі з амфотерними гідроксидами, можна відокремити Al^{3+} та Zn^{2+} від інших катіонів суміші.

Отже, відмінна особливість взаємодії катіонів четвертої групи з груповим реактивом 2 М розчином NaOH полягає в тому, що в результаті реакції утворюється не осад, а незабарвлений розчин, зовнішній вигляд якого не дозволяє зробити висновок про наявність в ньому аніонів AlO_2^- та ZnO_2^{2-} .

Перехід катіонів Al^{3+} та Zn^{2+} в аніони та навпаки можна показати схематично наступним чином. Амфотерні основи в лужному середовищі переходять в відповідні кислоти; основи та кислоти можуть дисоціювати з утворенням іонів:



В кислому середовищі подавляється дисоціація гідрооксидів як кислот (оскільки підвищується концентрація іонів гідрогену), в результаті чого утворюються катіони Al^{3+} та Zn^{2+} :



В лужному середовищі, навпаки, подавляється дисоціація гідрооксидів як основ (оскільки підвищується концентрація аніонів гідроксилу), в результаті утворюються аніони AlO_2^- та ZnO_2^{2-} :



Звідси витікає, що для перетворення аніонів AlO_2^- та ZnO_2^{2-} в катіони необхідно підкислювати розчин, наприклад, соляною кислотою. При цьому спочатку випадають осади відповідних гідрооксидів, а потім спостерігається їх розчинення.

Розчинення амфотерних гідроксидів в лугах пояснюють утворенням комплексних аніонів, в яких в якості лігандів виступають аніони гідроксилу. Такі комплексні іони називаються гідроксокомплексами, а солі, які їх включають – гідроксісолями:



Гідроксид цинку може розчинюватись в водному розчині аміаку внаслідок утворення комплексних аміакат-іонів:



В якісному аналізі розділення катіонів Al^{3+} та Zn^{2+} проводять в сильно лужному розчині. Воно ґрунтується на взаємодії алюмінат- та цинкат- іонів з хлоридом амонію NH_4Cl . Його вносять в лужний розчин у вигляді сухої солі або концентрованого розчину. Суть методу полягає в переході AlO_2^- в $\text{Al}(\text{OH})_3$, а ZnO_2^{2-} - в $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Таке перетворення відбувається наступним чином. Хлорид амонію, як сильний електроліт, повністю дисоціює на іони:

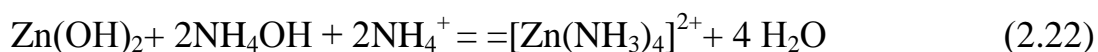


Внаслідок поєднання іонів NH_4^+ та AlO_2^- створюється метаалюмінат амонію, який, будучи сіллю слабкої основи та слабкої кислоти, повністю гідролізується:



Під час нагрівання суміші гідроксид амонію розпадається з виділенням аміаку, і протікання реакції в зворотному напрямку стає неможливим.

Аналогічним чином взаємодіє хлорид амонію з цинкат-іоном, однак гідроксид цинку не виділяється, а створює з аміаком розчинну в воді комплексну сполуку:



Тобто, перехід від алюмінат-іона до гідроксиду алюмінію можна виконати двома шляхами: обережним доливанням кислоти і внесенням в лужний розчин хлориду амонію. На відміну від цього, перехід від цинкат-іона до гідроксиду цинку може бути виконаним лише за рахунок обережного додавання кислоти, оскільки внесення в лужний розчин хлориду амонію призводить до створення аміакат-іонів цинку.

П'ята аналітична група (катіони Mg^{2+} , Fe^{2+} та Fe^{3+}).

Ці катіони утворюють гідроксиди $Mg(OH)_2$ та $Fe(OH)_2$, які не розчинюються в воді і в надлишку їдкого натру. Тому водний розчин аміаку (надлишок NH_4OH) використовується в якості групового реактиву.

Шоста аналітична група (катіон Cu^{2+}).

Гідроксиди катіонів цієї групи, на відміну від гідроксидів катіонів п'ятої групи, розчинні в водному розчині аміаку внаслідок створення комплексних сполук – аміакатів ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$). Тому NH_4OH є груповим реактивом на катіони шостої групи. Хлориди, сульфати і нітрати, пов'язані з цими катіонами, розчинні в воді, гідроксиди не розчиняються в надлишку $NaOH$.

Катіон Cu^{2+} блакитного кольору. Летючі солі міді забарвлюють полум'я в зелений колір. Катіон міді може бути легко відновленим до металічної міді за допомогою металів, які стоять в електрохімічному ряду напруг зліва від міді.

Експериментальна частина

Дослід 1. Осадження катіонів Ag^+ та Pb^{2+} груповим реактивом 2М розчином HCl .

Візьміть дві пробірки. В одну з них внесіть 4 краплі розчину $AgNO_3$, а в іншу стільки ж крапель $Pb(NO_3)_2$. Додайте в кожную пробірку по 6 крапель дистильованої води та по 2 краплі 2М розчину соляної кислоти. Роздивіться осад, які утворились. Напишіть рівняння реакцій в молекулярній та іонній формах. Визначте відношення осадів до нагрівання, до азотної кислоти та до концентрованого розчину NH_4OH .

Дослід 2. Осадження катіонів Ba^{2+} та Ca^{2+} груповим реактивом 1М розчином H_2SO_4 .

В кожную з двох пробірок внесіть по 4 краплі розчину солі: в першу – $BaCl_2$, в другу – $CaCl_2$. Додайте в кожную пробірку 4 краплі 1М розчину H_2SO_4 . Чи з однаковою швидкістю створюються осад. Чи відрізняються вони? В пробірку з $CaSO_4$ додайте 4 краплі ацетону або етилового спирту. Що спостерігаєте? Чи розчиняються осад в соляній кислоті?

Дослід 3. Мікрокристалоскопічне виявлення Ca^{2+} по створенню кристалів гіпсу.

Покладіть на предметне скло одну краплю солі кальцію, додайте одну краплю 1М розчину H_2SO_4 та нагрійте, держачи високо над полум'ям горілки, до утворення білої кайми. Дайте охолонути предметному склу та роздивіться в при малому збільшенні мікроскопу голчасті кристали гіпсу по краях краплі.

Дослід 4.Забарвлення полум'я.

В петельку ніхромової проволочки помістіть кристалик летучої солі кальцію CaCl_2 або її розчин та внесіть в полум'я. Полум'я забарвиться в помаранчево-червоний колір.

В петельку ніхромової проволочки помістіть кристалик летучої солі натрію NaCl або її розчин та внесіть в полум'я. Полум'я забарвиться в інтенсивний жовтий колір.

В петельку ніхромової проволочки помістіть кристалик летучої солі калію KCl або її розчин та внесіть в полум'я. Полум'я забарвиться в слабко-ліловий колір, який стає особливо помітним, якщо його розглядати крізь синє скло або крізь плівку.

Дослід 5. Дія їдких луг (NaOH або KOH).

В пробірку внесіть 2-3 краплі розчину NH_4Cl та додайте туди ж 2 краплі розчину NaOH . Смужку індикаторного паперу внесіть в розчин. Він матиме лужну реакцію через утворення в розчині гідроксиду амонію за реакцією



При нагріванні виділяється вільний аміак NH_3 , який має характерний запах:



Дослід 6. Взаємодія катіонів Al^{3+} та Zn^{2+} з їдким натром.

В дві пробірки помістити по 4 краплі розчинів солей: в першу – AlCl_3 , в другу - ZnCl_2 .

Додайте по 1-2 краплі 2М розчину NaOH . Роздивіться осад. Напишіть хімічні рівняння в молекулярній і скороченій іонній формі.

З кожної пробірки нанесіть на предметне скло на деякій відстані один від одного дві краплі рідини з осадом, до одної краплі додайте 2М розчин HCl , до іншої – краплю концентрованого розчину аміаку. Зазначте, в яких випадках спостерігається розчинення осаду.

До залишених в пробірках осадів додайте краплями 2М розчин NaOH до повного розчинення. Зробіть висновки про хімічні властивості гідроксидів алюмінію і цинку.

Дослід 7. Взаємодія алюмінат- і цинкат-іонів з соляною кислотою та з хлоридом амонію

В дві пробірки внесіть по 2 мл розчину солі: в одну – алюмінію, а в іншу – цинку. В кожную пробірку додайте краплями 2М розчин NaOH до повного розчинення осадів $\text{Al}(\text{OH})_3$ та $\text{Zn}(\text{OH})_2$, які випали спочатку. Утворені в кожній пробірці розчини розділіть на дві нерівні частини. До меншої частини додайте краплями 2 М розчин HCl , а до більшої – кристали NH_4Cl . Опишіть, що спостерігаєте. Зробіть висновки.

Дослід 8. Взаємодія катіонів Mg^{2+} , Fe^{2+} та Fe^{3+} з NaOH та з NH_4OH .

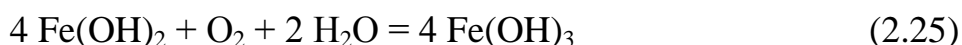
В три пробірки помістіть по 4 краплі розчинів солей; в першу – MgCl_2 , в другу - FeSO_4 , в третю - FeCl_3 . Додайте кожную пробірку рівну кількість крапель 2М розчину NaOH . Роздивіться осад, які випали, відмітьте їх форму та колір. Напишіть рівняння реакцій. Додайте ще по 4 краплі 2 М розчину NaOH . Чи збільшилася при цьому кількість осаду? Проробіть такий же дослід з солями магнію та заліза, але замість розчину NaOH візьміть розчин NH_4OH .

Чи є різниця в результатах цих дослідів? Зробіть загальний висновок.

Дослід 9. Деякі хімічні властивості гідроксидів $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

а) В пробірку з осадом $\text{Mg}(\text{OH})_2$, який одержали в попередньому досліді, додайте 2-4 краплі насиченого розчину NH_4Cl до повного розчинення осаду. Поясніть те, що спостерігаєте. Напишіть рівняння реакції.

Роздивіться осад, який було одержано в попередньому досліді. Колір його змінився внаслідок окислення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (осад бурого кольору):



Велике значення для аналізу має окислення Fe^{2+} в Fe^{3+} в лужному середовищі пероксидом водню або хлорною водою.

б) В пробірку налейте 0.5 мл розчину FeSO_4 , додайте рівний об'єм NH_4OH та кілька крапель 3%-ного розчину H_2O_2 . Поясніть різку зміну кольору. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються. Для повного осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нагрійте пробірку з красно-бурим осадом в полум'ї спиртівки. Зробіть висновки про хімічні властивості $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Дослід 10. Взаємодія катіону Cu^{2+} з NaOH та з NH_4OH .

В пробірку налейте 1 мл розчини солі купруму та додайте краплями 2 М розчин NaOH до повного осадження катіонів Cu^{2+} . Переконайтесь, що осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$ є нерозчинним в надлишку NaOH . Розділіть рідину з осадом на три частини. До першої частини додайте по краплях NH_4OH до повного розчинення осаду, до другої – 1 М розчин HCl до кислої реакції індикаторного паперу, третю – нагрівайте.

Опишіть усі зміни, які спостерігаються, складіть рівняння реакцій, які характеризують хімічні властивості $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

В першу та другу пробірки з прозорими розчинами опустіть по залізній скріпці. В якій пробірці відбулися зміни зі скріпкою? Додайте в першу пробірку HCl до переходу ярко-синього кольору в блакитний. Роздивіться скріпку. Чим пояснюються зміни, які ви спостерігаєте?

Контрольні запитання та завдання

1. Яке призначення мають групові реактиви?
2. Як в хімічному аналізі використовується ефект висолювання?
3. Для аналізу катіонів якої аналітичної групи використовують амфотерність їх гідроксидів і яким саме чином це відбувається?
4. В які кольори забарвлюють полум'я іони калію, кальцію, натрію та купруму (міді)?
5. Яке призначення якісного хімічного аналізу?
6. Чому соляна кислота є груповим реактивом на катіони аргентуму (срібла) і плюмбуму (свинцю)?
7. Чому сірчана кислота є груповим реактивом на катіони барію і кальцію?

8. Чому надлишок лугу є груповим реактивом на катіони алюмінію і цинку?
9. Чому при дії невеликої кількості гідроксиду амонію на катіони купруму (міді) утворюється осад, а при подальшому додаванні гідроксиду амонію цей осад повністю розчиняється?
10. Як запобігти негативних наслідків соосаджування катіонів при якісному аналізі розчинів?

Лабораторна робота № 3. Якісний хімічний аналіз аніонів неорганічних сполук.

Мета роботи: Освоєння методики хімічного аналізу по виявленню в розчині аніонів найбільш поширених неорганічних солей

Теоретичні основи

Аналіз неорганічної сполуки, наприклад, солі, - це виявлення катіонів і аніонів. Стосовно до відношення до двох реактивів, хлориду барію BaCl_2 та нітрату аргентуму AgNO_3 , аніони розподіляють на три аналітичні підгрупи. Класифікацію для аніонів SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , Br^- , I^- та CO_3^{2-} наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 - Класифікація аніонів за розчинністю їх барієвих та срібних солей

Групи	Груповий реактив	Аніони групи	Характеристика групи
1	BaCl_2 в нейтральному або в слабо лужному середовищі	SO_4^{2-} PO_4^{3-} CO_3^{2-}	Барієві солі нерозчинні в воді, але розчиняються в розбавлених кислотах (за винятком BaSO_4)
2	AgNO_3 в присутності HNO_3	Cl^- Br^- I^-	Срібні солі нерозчинні в воді і розбавленому розчині HNO_3
3	Групового реактиву немає	NO_3^-	Солі розчинні в воді

Інша класифікація заснована на окислювально-відновлювальних властивостях аніонів. В цій класифікації аніони також поділяють на три

групи: аніони-окислювачі, аніони-відновлювачі та аніони, які не проявляють властивостей ні окислювачів, ні відновлювачів (таблиця 3).

В даній роботі ми будемо використовувати класифікацію за розчинністю барієвих та срібних солей.

Таблиця 3 - Класифікація аніонів за окислювально-відновлювальними властивостями

Група	Груповий реактив	Аніони групи	Характеристика груп
1	KJ в кислому середовищі	NO_3^- NO_2^- O_2^{2-} CrO_4^{2-} MnO_4^-	Аніони-окислювачі виділяють вільний йод J_2 з KJ при підкисленні 1 М розчином H_2SO_4
2	KMnO_4 в кислому середовищі	Cl^- S^{2-} SO_3^{2-} $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Br^- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ I^-	Аніони-відновники знебарвлюють 0.05 М розчин KMnO_4 при підкисленні 1 М розчином H_2SO_4
3	Групового реактиву немає	SO_4^{2-} CH_3COO^- SiO_3^{2-} PO_4^{3-} CO_3^{2-}	Аніони, які не приймають участі в окислювально-відновлювальних реакціях в умовах аналізу. Не реагують з KJ та KMnO_4

Перша аналітична група аніонів

До першої групи належать аніони: сульфат-іон SO_4^{2-} , фосфат-іон PO_4^{3-} та карбонат-іон CO_3^{2-} . Реактивом на першу групу аніонів є BaCl_2 в нейтральному або в слабо лужному середовищі. По другій класифікації ці аніони не проявляють властивостей окислювачів і відновлювачів.

Друга аналітична група аніонів

До другої групи відносять аніони: хлорид-іон Cl^- , бромід-іон Br^- та йодид – іон I^- .

Реактивом на цю групу аніонів є AgNO_3 в присутності розбавленої HNO_3 . Барієві солі цих аніонів розчинні в воді.

За другою класифікацією аніони Cl^- , Br^- і I^- мають властивості відновників.

Друга аналітична група аніонів

Ця група представлена нітрат-іоном NO_3^- . Групового реактиву третя група не має. Барієві та срібні солі аніонів цієї групи розчинні в воді. За другою класифікацією аніон має властивості окислювача.

Експериментальна частина

Дослід 1. Виявлення іонів SO_4^{2-} . Реакція з хлоридом барію.

В пробірку внесіть 2-3 краплі розчину Na_2SO_4 та додайте стільки ж крапель розчину $BaCl_2$. Утворюється білий осад $BaSO_4$:



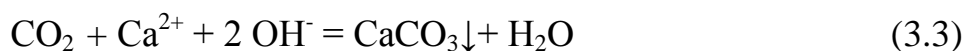
Додайте дві краплі 2 М розчину HCl або H_2SO_4 . Осад не розчиняється в кислотах. За нерозчинністю в кислотах барієвої солі аніон SO_4^{2-} відрізняється від інших аніонів першої групи.

Дослід 2. Виявлення іонів CO_3^{2-} .

а) Реакція з кислотами.

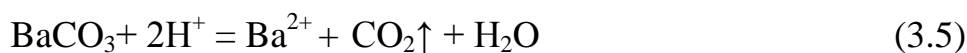
В центрифужну пробірку помістіть 2-3 краплі розчину Na_2CO_3 та додайте стільки ж крапель 2 М розчину HCl або іншої кислоти. Швидко закрийте пробірку резиновим корком та спостерігайте виділення бульбашок газу та помутніння вапняної води в капілярі скляної трубки, яку вставлено в пробку.

Помутніння вапняної води відбувається внаслідок утворення $CaCO_3$:



б) Реакція з хлоридом барію.

В центрифужну пробірку внесіть 2-3 краплі розчину Na_2CO_3 та додайте стільки ж крапель розчину $BaCl_2$. Утворюється білий осад $BaCO_3$. Додайте стільки ж крапель 2 М розчину HCl . Осадок розчинюється:



Осад BaCO_3 розчиняється в HCl , в HNO_3 та в оцтовій кислоті. В H_2SO_4 осад не розчинюється. Вуглекислий газ, який виділяється, призводить до помутніння вапняної води за реакцією (3).

Дослід 3. Виявлення іонів PO_4^{3-} . Реакція з магnezіальною сумішшю (MgCl_2 , NH_4OH та NH_4Cl).

В пробірку внесіть 2-3 краплі розчину MgCl_2 , додайте стільки ж крапель NH_4OH , а білий осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$, який випаде, розчиніть в розчині NH_4Cl , добавляючи його по краплях. Одержаний розчин (магnezіальну суміш) нагрійте на водяній бані та додайте в нього розчин гідрофосфату натрію до появи білого дрібнокристалічного осаду магнію-амонію фосфату:



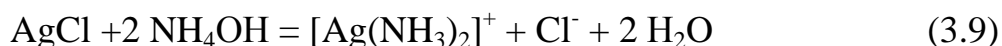
Дослід 4. Виявлення іонів Cl^- .

а) Реакція з нітратом аргентуму.

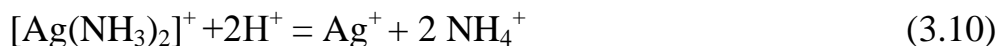
В пробірку внесіть 2-3 краплі розчину NaCl , додайте 1-2 краплі розчину AgNO_3 . Утворюється білий драглистий осад хлориду срібла AgCl (за умов низьких концентрацій реагуючих речовин спостерігається помутніння розчину):



Подійте на осад AgCl розчином HNO_3 – осад AgCl не розчинюється. Додайте до осаду AgCl надлишок розчину NH_4OH . Осад розчинюється внаслідок утворення комплексної солі:



Додайте до прозорого розчину HNO_3 – випадає осад AgCl через зруйнування комплексного аміакат-іону срібла та з'єднання Cl^- та Ag^+ за реакцією (8):



б) Реакція з сильними окислювачами.

Сильні окислювачі в кислому середовищі окисляють іони Cl^- до вільного хлору, який можна виявити за кольором і запахом, а також по посинінню йод-крохмального паперу, піднесеного до отвору пробірки.

З практичної точки зору найбільш зручно використовувати в якості окислювача диоксид марганцю MnO_2 . В пробірку внесіть 2-3 краплі розчину NaCl , додайте трохи MnO_2 та 2 краплі концентрованої H_2SO_4 . нагрійте пробірку з цією сумішшю. Відбувається реакція:



Дослід 5. Виявлення іонів Br^- .

а) Реакція з нітратом аргентуму.

В пробірку внесіть 2-3 краплі розчину KBr , додайте 1-2 краплі розчину AgNO_3 . Утворюється жовтуватий осад броміду срібла AgBr . Осад AgBr не розчинюється в азотній кислоті і погано розчинюється в NH_4OH .

б) Реакція з сильними окислювачами.

Сильні окислювачі в кислому середовищі окислюють аніони Br^- до вільного броду Br_2 .

З практичної точки зору найбільш зручно використовувати в якості окислювача хлорну воду. В пробірку внесіть 2-3 краплі розчину KBr , додайте 5 крапель 1 М розчину H_2SO_4 та 2 краплі свіжо приготовленої хлорної води. Розчин стає бурим внаслідок виділення вільного броду:



До забарвленого розчину додайте 2-3 краплі бензину, добре стряхніть і дайте відстоятися. Шар бензину приймає червонувато-бурий колір, а водний – знебарвлюється або блідне.

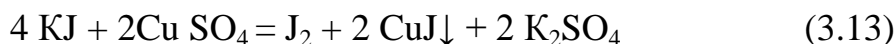
Дослід 6. Виявлення іонів I^- .

а) Реакція з нітратом аргентуму.

В пробірку внесіть 2-3 краплі розчину KJ, додайте 1-2 краплі розчину AgNO_3 . Утворюється блідо-жовтий драглистий осад йодиду срібла AgJ. Осад AgJ не розчинюється в азотній кислоті та в NH_4OH .

б) Реакція з окислювачами.

Йодид-іони I^- окислюються значно легше, ніж хлорид-іони та бромід-іони. Тому не тільки сильні (KMnO_4 , Cl_2), але навіть слабкі (Cu^{2+} , Fe^{3+}) окислювачі виділяють з йодидів вільний йод:



Особлива важливою для викриття йодид-іонів є реакція з хлорною водою.

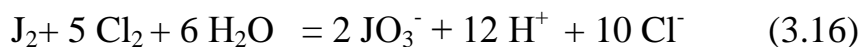
1. В пробірку внесіть 2-3 краплі розчину KJ, додайте 5 крапель 1 М розчину H_2SO_4 та дві краплі свіжо приготовленої хлорної води. Розчин стає темно-коричневим внаслідок виділення вільного йоду. Краплю забарвленого розчину додайте до розчину крохмалю, з'явиться характерне синє забарвлення.

До іншої частини забарвленого розчину додайте трохи бензину, добре стряхніть пробірку та дайте відстоятися. Шар бензину набуває фіолетового кольору, а водний шар знебарвлюється або блідне.

2. В пробірку внесіть по краплі розчинів йодиду калію і броміду калію, додайте 2 краплі 1 М розчину H_2SO_4 та 6 крапель бензину. До одержаної суміші додавайте по одній краплі свіжо приготовленої хлорної води, кожного разу добро перемішуючи. Спочатку шар бензину набуває фіолетового кольору, характерного для йоду:



При подальшому додаванні хлорної води вільний йод окислюється в йодновату кислоту, та спостерігається зникнення фіолетового забарвлення:



Після того, як весь вільний йод окислився, хлор починає окислювати бромід-іони в вільний бром:

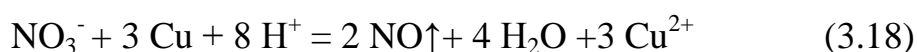


В результаті цього шар бензину забарвлюється в червоно-бурий колір, І, нарешті, червоно-бурий колір переходить в лимонно-жовтий внаслідок утворення хлориду броду BrCl . Отже, хлорна вода тепер взята в значному надлишку. Тобто, хлорна вода дозволяє виявляти іони I^- та Br^- в суміші.

Дослід 7. Виявлення іонів NO_3^- . Реакція з міддю та сірчаною кислотою.

Оскільки нітрат-іон є окислювачем, він може реагувати з відновниками, зокрема, він відновлюється міддю при наявності сірчаної кислоти до оксиду нітрогену (II) - NO . Цей оксид нітрогену не має забарвлення, але легко перетворюється внаслідок окислення киснем повітря в оксид нітрогену (IV)- NO_2 .

В пробірку внесіть 2-3 краплі розчину будь-якого нітрату, 1-2 краплі концентрованої H_2SO_4 , шматочок міді та нагрівайте на водяній бані в витяжній шафі. Спостерігайте на білому фоні появу бурого забарвлення NO_2 :



Контрольні запитання та завдання

1. Які сполуки утворюють сульфат-іони, фосфат-іони і карбонат-іони при взаємодії з катіонами барію?

2. Який з найпоширеніших аніонів не утворює осадів з катіонами барію і аргентуму (срібла)?
3. Чому аніони-відновники знебарвлюють перманганат калію?
4. Чому при взаємодії пероксиду водню з розчином йодиду калію спостерігається жовте забарвлення?
5. За допомогою яких реакцій можна визначити наявність в розчині бромід-іону?
6. За допомогою яких реакцій можна визначити наявність в розчині сульфат-іону?
7. За допомогою яких реакцій можна визначити наявність в розчині карбонат-іону?
8. За допомогою яких реакцій можна визначити наявність в розчині хлорид-іону?
9. За допомогою яких реакцій можна визначити наявність в розчині ацетат-іону?
10. За допомогою яких реакцій можна визначити наявність в розчині тіосульфат-іону?

Лабораторна робота № 4. Якісний хімічний аналіз твердого тіла з метою виявлення в ньому різних катіонів і аніонів.

Мета роботи: Набуття навичок виявлення різних катіонів і аніонів в їх суміші та навичок аналізу речовини невідомого складу.

Теоретичні основи

Якісний хімічний аналіз суміші катіонів

Послідовність виділення аналітичних груп катіонів з розчину за кислотно-лужним методом відповідає нумерації груп. Так, першими осаджують катіони 1-ї групи шляхом додавання 2 М розчину HCl, потім – катіони 2-ї групи шляхом додавання 1 М розчину сірчаної кислоти і т.д.

Систематичний хід аналізу розчину, який вміщує катіони шести груп по кислотно-лужному методу

Тверде тіло або розчин, які підлягають аналізу, розділіть на дві рівні частини: одну використовуйте для проведення аналізу, а іншу залишіть на випадок необхідності повторення випробувань або для перевірки результату.

1.Розчинення твердого тіла. Спочатку спробуйте розчинити тверду речовину в холодній воді, а потім – при нагріванні. Якщо і при нагріванні тверде тіло не розчинюється, спробуйте це зробити за допомогою 2 М розчину HCl , насамкінець, за допомогою 2 М розчину HNO_3 .

2.Попереднє випробування розчину. Зазначте колір досліджуваного розчину. Визначте рН середовища за допомогою універсального індикаторного паперу. Перевірте наявність іону NH_4^+ (при нагріванні лужного розчину виділятиметься аміак, який має характерний запах).

3.Виявлення аналітичних груп катіонів в досліджуваному розчині.

а)Випробування на катіони 1-ї групи.

До двох крапель досліджуваного розчину додайте 10 крапель 2 М розчину HCl . Якщо випав білий осад, відділіть його фільтруванням, попередньо перевіривши повноту осадження.

б)Випробування на катіони 2-ї групи.

До фільтрату або до солянокислого розчину, якщо осад не випав, додайте 1 М розчин сірчаної кислоти. Перевірте його на повноту осадження. Осад сульфатів катіонів 2-ї аналітичної групи відділіть фільтруванням.

в)Виявлення в фільтраті катіонів 3-ї групи K^+ і Na^+ .

Проводять за допомогою забарвлення полум'я.

г)Випробування на катіони 4-ї групи.

До фільтрату або до розчину, в якому присутні HCl , H_2SO_4 та катіони 3-6 груп, додайте розчин 2 М NaOH до лужної реакції за універсальним індикаторним папером. Осад гідроксидів катіонів 5-6 груп відділіть фільтруванням, а фільтрат випробуйте на катіони 4-ї аналітичної групи, які присутні в складі аніонів AlO_2^- та ZnO_2^{2-} . Ці аніони в нейтральному середовищі (нейтралізацію провести HCl) випадають в осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ та $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

д)Випробування на катіони 5-ї групи.

До осаду, який вміщує гідроксиди катіонів 5-6-ї груп, додайте декілька крапель 3%-ного розчину H_2O_2 , та обробіть концентрованим розчином аміаку. Фільтрат синього кольору відділіть від осаду, В осаді – гідроксиди катіонів 5-ї групи, а в синьому фільтраті – аміакат-іони 6-ї групи.

Якісний хімічний аналіз суміші аніонів

Аналіз суміші аніонів проводиться в два етапи. На першому етапі за допомогою попередніх дослідів визначають, аніони яких груп присутні в досліджуваному розчині. Для цього проводять реакції з груповими реактивами на аніони груп по першій та по другій класифікаціях. На другому етапі проводять реакції по виявленню аніонів з тих груп, які було виявлено на першому етапі.

Попереднє дослідження розчину

1. Встановлення реакції середовища. Реакцію середовища розчину встановлюють індикаторним методом за допомогою універсального індикаторного паперу. Якщо середовище кисле, то в розчині можуть бути присутніми аніони, які утворюють гази (в даному випадку, CO_3^{2-}).

2. Виявлення аніонів першої групи (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}). В пробірку внесіть 3-5 крапель досліджуваного розчину та при нейтральному або слабо лужному середовищі додайте рівну кількість крапель розчину хлориду барію BaCl_2 . Якщо осад випав, то в розчині присутні аніони першої групи.

3. Виявлення аніонів другої групи (Cl^- , Br^- , I^-).

В пробірку внесіть 3-5 крапель досліджуваного розчину, додайте кілька крапель азотної кислоти та 1-2 краплі розчину нітрату срібла AgNO_3 . Якщо осад випав, то в розчині присутні аніони другої групи.

4. Виявлення групи аніонів-відновників (Cl^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Br^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, I^-).

В пробірку внесіть 3-5 крапель досліджуваного розчину, додайте 2 краплі 1 М розчину сірчаної кислоти та 3 краплі розведеного розчину перманганату калію KMnO_4 . Якщо розчин перманганату калію знебарвлюється, то в розчині можуть бути присутні аніони-відновники.

5. Виявлення аніонів, здатних утворювати газ.

В прилад для дослідження газу внесіть 3 краплі досліджуваного розчину. Якщо його середовище лужне або нейтральне, додайте 3 краплі 1 М розчину сірчаної кислоти, заповніть капіляр вапняною водою та, якщо треба, злегка нагрійте пробірку в водяній бані. Якщо виділився газ, який призводить до помутніння вапняної води, то в досліджуваному розчині присутні аніони CO_3^{2-} .

На базі попередніх досліджень **зробіть висновок** стосовно того, які аніони можуть знаходитися в розчині, та **зверніться до виявлення за допомогою наведених в лабораторній роботі № 3 реакцій для кожного аніона**. Через те, що кожний аніон виявляють в окремій порції розчину, в певній послідовності виконуйте реакції на кожний аніон.

Однак в разі, якщо аніон CO_3^{2-} було виявлено, необхідно провести операцію, щоб в розчині з катіонів залишилися лише катіони лужних металів.

Для цього до досліджуваного розчину додають Na_2CO_3 до повного осадження. Осад відділяють центрифугуванням та відкидають, а центрифугат використовують для проведення з його окремими порціями реакцій на виявлення аніонів тих груп, присутність яких було встановлено при попередньому дослідженні розчину.

Якісний хімічний аналіз речовини невідомого складу

Після ознайомлення з властивостями деяких катіонів і аніонів, а також з порядком аналізу суміші катіонів і аніонів треба засвоїти загальні методи аналізу неорганічної речовини невідомого складу. Для аналізу можуть бути надані тверді речовини або їх водний розчин, тверді речовини, в свою чергу, можуть бути металами або сплавами, гірською породою, мінералом, будь-якою сухою сіллю або сумішшю солей і т.п. Хімічний аналіз будь-якої твердої речовини завжди починають зі спроби її розчинити.

В разі одержання для аналізу сухої солі або розчину треба звернути увагу на їх колір. Відомо, що солі багатьох катіонів мають характерне забарвлення, за яким можна зробити попередні висновки про склад

речовини. Так, солі купруму мають переважно синє або синьо-зелене забарвлення, солі заліза – найчастіше бурий або жовтий колір і т.д.

Сушу сіль можна перевірити на забарвлення полум'я.

Хід аналізу

Сіль або суміш солей попередньо подрібнюють в ступці, якщо вона дається у вигляді великих шматків.

1. Подрібнену сіль ділять на дві частини: одну частину залишають про запас на випадок, якщо з будь-якої причини експеримент не вдасться.

2-4. Другу частину використовують для роботи. Насамперед, необхідно пересвідчитись в тому, чи розчинна сіль в воді. Невелику кількість солі поміщають в пробірку, додають 30 крапель дистильованої води і все добре перемішують струшуванням. Зазначають, як розчинюється сіль. Якщо вона малорозчинна в холодній воді, пробірку з пробєю поміщають в киплячу водяну баню і нагрівають. Одночасно спостерігають і записують в журнал колір одержаного розчину, можливі зміни, що з ним відбуваються, наприклад, випадання осаду або помутніння розчину внаслідок гідролізу. В разі гідролізу, його необхідно усунути.

Якщо надано суміш солей, то може трапитись, що кожна сіль сама по собі розчинна в воді, але в результаті взаємодії солей випадає осад. Наприклад, якщо ми маємо суміш розчинних у воді солей BaCl_2 та Na_2SO_4 , то в результаті реакції випаде осад:



5. Скляною паличкою беруть одну краплю одержаного розчину та поміщають її на смужку індикаторного паперу. Зазначають, яку реакцію має розчин. Роблять висновок, якого типу сіль або суміш солей були розчинені. Якщо реакція розчину кисла, це означає, що розчинена сіль сильної кислоти та слабкої основи. Якщо реакція розчину лужна, то розчинена сіль сильної основи та слабкої кислоти.

6. Одержаний розчин ділять на дві нерівні частини.

7. Одну частину розчину (близько 2/3) використовують для аналізу на катіони. Спочатку в окремих пробах (по 1-2 краплини) виявляють катіони NH_4^+ , Fe^{2+} та Fe^{3+} . Після цього досліджують, катіони яких груп присутні в розчині.

8. Залежно від того, катіони яких груп було виявлено, проводять їх відділення та аналіз, додержуючись схем аналізу на суміш катіонів відповідних груп або групи.

9. Іншу частину (близько 1/3) всього розчину використовують для виявлення аніонів. Попередньо треба пересвідчитись, чи немає в розчині аніону CO_3^{2-} . Після цього, якщо в розчині є катіони 2-5 аналітичних груп, до нього додають розчин Na_2CO_3 до повного осадження. Осад, який випав, відділяють центрифугуванням, а центрифугат використовують для аналізу на аніони.

10. Залежно від того, які катіони і аніони було виявлено, складають формулу солі, яку визначили.

Контрольні запитання та завдання

1. З яких речовин буде складатися осад після дії на розчин соляною кислотою з метою виявлення катіонів першої аналітичної групи?

2. З яких речовин буде складатися осад після дії на розчин сірчаною кислотою з метою виявлення катіонів другої аналітичної групи?

3. Як за забарвленням кольору розрізнити розчини або тверді частинки хлориду калію, сульфату купруму і фосфату натрію?

4. Що таке рН розчину? Які значення рН у кислих, у нейтральних, у лужних розчинів?

5. Напишіть реакцію взаємодії вапняної води з вуглекислим газом.

6. Що таке гідроліз солей? Напишіть приклади реакцій гідролізу солей, що викликають зміни рН середовища. Які розчини солей не підлягають гідролізу?

7. Якщо до розчину, який містить катіони першої аналітичної групи (Ag^+ або Pb^{2+}) додати надлишок NH_4OH , може утворитися білий осад $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Іони аргентуму утворюватимуть розчинні комплексні сполуки з

катіонами $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Тому взаємодію з розчином аміаку застосовують для розділення Ag^+ і Pb^{2+} . Напишіть відповідні хімічні реакції.

8. Для розділення катіонів другої аналітичної групи (Ba^{2+} і Ca^{2+}) застосовують забарвлення полум'я барієм в жовтувато-зелений колір, а кальцієм в цегляно-червоний, а також реакцію з розчином біхромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, яка призводить до утворення жовтого осаду хромату барію BaCrO_4 . Напишіть рівняння цієї реакції.

9. Для розділення катіонів четвертої аналітичної групи (Al^{3+} і Zn^{2+}) застосовують реакцію з феріціанідом калію (червоною кров'яною сіллю) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, яка супроводжується утворенням коричнево-жовтого осаду $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Напишіть рівняння цієї реакції.

10. Для розділення іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} використовують реакції з червоною кров'яною сіллю $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і жовтою кров'яною сіллю $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Утворюється турнбулева синь $\text{Fe}^{2+}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, буре забарвлення $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, білий осад $\text{Fe}^{2+}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ або берлінська лазур $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Напишіть рівняння реакцій.

Лабораторна робота № 5. Кількісний хімічний аналіз неорганічних сполук. Техніка титриметричного аналізу

Мета роботи: *Набуття навичок кількісного титриметричного аналізу. Визначення правильності одержаних результатів та їх статистична обробка.*

Теоретичні основи

Кількісний хімічний аналіз використовується для встановлення кількісних співвідношень компонентів, з яких складається досліджуваний об'єкт.

Під час вибору методу кількісного аналізу мають значення хімічний склад досліджуваного зразка, необхідна точність, наявність апаратури, реагентів та ін. Для аналізу одиначної проби немає сенсу використовувати фізичні методи, оскільки вони потребують серйозної підготовки. Основні компоненти (більше 10%) краще виявляти гравіметричним або

титрометричним хімічними методами. Якщо потрібна більш висока точність, то переважатиме гравіметрія, а якщо потрібна висока швидкість аналізу, то використовують титрометричний метод. Під час аналізу сумішей метод повинен враховувати, що одні речовини заважають виявленню інших.

Правильність та статистична обробка результатів аналізу.

1. Відбір проби повинен виконуватися згідно правил та методик, регламентованих для кожного матеріалу.

2. Кожна операція аналізу має похибки, які поділяють на систематичні та випадкові.

Систематичні похибки поділяють на *індивідуальні*, які залежать від особливостей аналітика; *інструментальні*, які визначаються недосконалістю приладів; *методичні*, які заявляються через недосконалість методики визначення. Систематичні похибки завжди можна зменшити або вилучити, якщо встановити їх джерело.

Випадкові похибки – це такі похибки, які змінюються випадковим чином під час повторних визначень однієї і тієї величини.

Промахи – явні огріхи аналізу, які допущено через недбалість або через свідому некомпетентність аналітика.

Випадкові похибки є предметом статистичної обробки, до якої звертаються тільки тоді, коли є впевненість в правильності аналізу.

Правильність аналізу характеризується розходженнями між середнім та істинним результатами. Існує кілька методів перевірки правильності.

- Проведення аналізу за допомогою незалежних методик.
- Застосування стандартних зразків.
- Метод добавок.
- Сума компонентів повинна дорівнювати 100 %.

Метою статистичної обробки результатів аналізу є представлення результатів великої кількості визначень в компактній формі та оцінка надійності одержаних результатів.

Порядок статистичної обробки

1. *Відкидання промахів* проводять наступним чином: вибирають з мінімального і максимального результатів декількох паралельних визначень той, який найбільше відрізняється від найближчого до нього за величиною результату. Вибраний результат піддають сумніву. Позначають його X^1 . Результат, найбільш близький за величиною до сумнівного, позначають X^{11} . Розрахунки проводять за формулою:

$$Q = \frac{|X^1 - X^{11}|}{X_{\max} - X_{\min}} \quad (5.1)$$

Сумнівний результат слід відкинути, якщо розрахований критерій Q більший за Q , який вибрано з таблиці 4 залежно від кількості паралельних дослідів n та від довіреної вірогідності Q (наприклад, 0.95), якій віддано перевагу.

Таблиця 4 - Залежність значень довіреної вірогідності Q від кількості проведених дослідів n

N	3	4	5	6	7	8	9	10
Q(0.95)	0.94	0.77	0.64	0.56	0.51	0.48	0.44	0.42

Вірогідність того, що таким чином ми відкинемо результат, який не є промахом, становить 5%, оскільки $100\% - 95\% = 5\%$. Операцію відкидання промахів повторюють до тих пір, поки не виявиться, що наступний сумнівний результат слід залишити.

2. *Визначають середнє арифметичне* тих результатів, які залишились:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_m}{m} \quad (5.2)$$

3. *Розраховують стандартне відхилення* малої вибірки:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (X_i - \bar{X})^2}{m - 1}} \quad (5.3)$$

Це кількісна характеристика відтворюваності дослідів.

4. *Результат записують у вигляді меж довіреного інтервалу:*

$$X = \bar{X} \pm t \cdot S \quad , \quad (5.4)$$

де t - множник (коефіцієнт) Ст'юдента, який вибирають з довідників залежно від кількості результатів m та вибраної довіреної вірогідності.

В таблиці 2 наведено коефіцієнти Ст'юдента для довірених вірогідностей 95% і 99%. В розрахований таким чином довірений інтервал попадуть 95% або 99% усіх можливих результатів паралельних визначень.

Таблиця 5 - Коефіцієнти Ст'юдента залежно від кількості паралельних результатів експериментів в малій вибірці m та від значення довіреної вірогідності Q

M	2	3	4	5	6	7	8	9
t_{95}	12.7	4.3	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31
t_{99}	63.7	8.92	5.84	4.6	4.03	3.71	3.5	3.4

Розрахунки в титриметрії

Подібні задачі вирішували в шкільному курсі хімії. Вони зводилися до розрахунку кількості реагентів або продуктів реакцій методом пропорцій на основі відомого рівняння хімічної реакції та кількості одної з речовин, яка приймає участь в реакції. За умов великої кількості титрометричних аналізів зручно користуватися деякими спеціальними засобами виразу концентрацій та формулами для розрахунків.

В титрометричному аналізі часто використовують рівняння:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad , \quad (5.5)$$

де N - нормальності розчинів, які аналізують; V - їх об'єми, які використано на титрування.

З формули (5.5) розраховують нормальну концентрацію розчину, який аналізують, оскільки відомі об'єм цього розчину, який було взято для титрування, а також відомі нормальність робочого розчину та те, який його об'єм було витрачено на титрування.

Титр робочого розчину по речовині, яку визначають T - це маса речовини m , що визначають, яка відповідає 1 мл робочого розчину. При такому варіанті виразу концентрації легко розрахувати масу речовини, яку визначають m , якщо відомий об'єм робочого розчину, який витрачено на титрування V :

$$m = V \cdot T \quad (5.6)$$

Метод кислотно-основного титрування

Усі титрометричні методи засновані на вимірюванні кількості реагенту R , який витрачено на взаємодію з певною речовиною X :



Реагент звичайно використовують у вигляді розчину з точно визначеною концентрацією (робочий розчин).

Точка еквівалентності – це момент титрування, в який концентрації реагуючих речовин стають еквівалентними, а не коли прореагує вся речовина, яку визначають. Останнє не трапляється ніколи, тому що використовуються оборотні реакції. Концентрації у момент рівноваги позначають квадратними дужками (наприклад: $[X]$, $[R]$).

Для реакції (5.7) в точці еквівалентності

$$a [X] = v [R] \quad (5.8)$$

Точка еквівалентності знаходиться на середині стрибка pH або в точці перегину *кривої титрування* - графіка залежності взятого з протилежним знаком логарифму концентрації речовини (яку визначають $-\lg X$ і розраховують як pH розчину), від об'єму добавленого робочого розчину відомої концентрації R : $-\lg X = pH = \varphi(R)$. Чим вищий стрибок pH , тим легше виявити точку еквівалентності і тим точніший аналіз. Стрибок залежить від концентрації розчинів (на рисунку 5.1 показано, що стрибок pH при

концентраціях реагентів 0.1 М великий, а при концентраціях реагентів 0.01 М малий).

pH

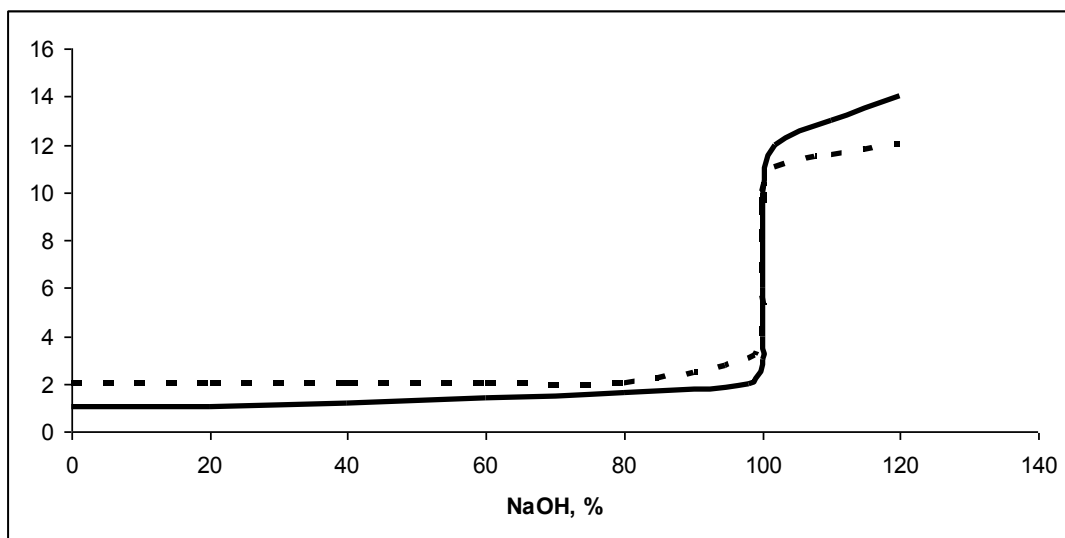


Рис.5.1 – Криві титрування 0.1 М розчину HCl 0.1 М розчином NaOH (суцільна лінія) та 0.01 М розчину HCl 0.01 М розчином NaOH (штрихова лінія)

Згідно з рисунком 5.2, у разі титрування багатоосновних кислот або основ крива титрування $-\lg X = pH = \varphi(R)$ має стільки стрибків і точок еквівалентності, скільком дорівнює основність кислоти або основи.

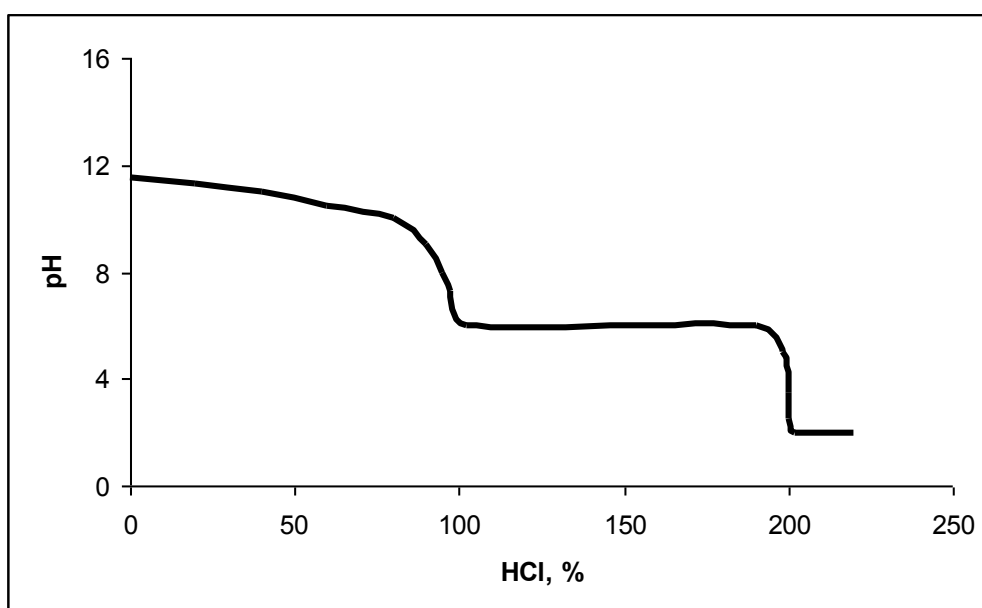


Рис.5.2 - Крива титрування 0.1 М розчину NaCO₃ 0.1 М розчином HCl

При титруванні слабких кислот або основ стрибок менш різкий, що затрудняє аналіз або робить його неможливим.

Точку еквівалентності найчастіше визначають експериментально за допомогою індикаторів (речовин, які піддаються хімічним перетворенням, що супроводжуються зовнішнім ефектом зміни забарвлення) при концентраціях реагенту або речовини, яку визначають, відповідних точці еквівалентності.

Індикатори класифікують на:

а) *внутрішні*, які вводять безпосередньо в розчин, який титрують; *зовнішні* (протягом титрування час від часу відбирають краплю розчину, який титрують, та приводять її у взаємодію з індикатором);

б) *обернені та необернені*;

в) *кисотно-основні, окислювально-відновлювальні, індикатори комплексоутворення*;

г) *люмінесцентні та хемілюмінесцентні* (для титрування мутних та забарвлених розчинів);

д) *азоіндикатори* (метиловий оранжевий та ін.), *нітроіндикатори, фталеїни, сульффталеїни* (за хімічною будовою).

Зміна кольору індикатору пов'язана зі структурними перетвореннями молекул. *Хромофорна теорія* пов'язує забарвлення з наявністю хромофорних груп ($-N=N-$, $-N=O$, $=C=C=$ та ін.), які здатні поглинати електромагнітне випромінювання певного кольору, впливом системи спряжених подвійних зв'язків, наявністю ауксохромних груп ($-NH_2$, $-N=$, $OH-$ та ін.), що змінюють довжину хвиль в спектрах поглинання цих речовин, а також з дисоціацією молекули індикатора.

Інтервал рН забарвлення індикатора пов'язаний з константою дисоціації індикатора наближено:

$$pH \approx pK \pm 1 \quad (5.9)$$

Наприклад, для метилового оранжевого константа дисоціації $K=10^{-4}$, $pK=4$. Тому $pH=pK \pm 1=3 \dots 5$.

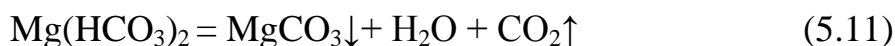
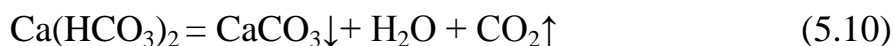
Показник титрування pT характеризує відношення обох форм індикатора в момент найбільш різкої зміни забарвлення: $pT \approx pK$.

Два останніх показника для різних індикаторів можна знайти в літературі, однак треба пам'ятати, що вони можуть дещо змінюватися залежно від складу розчину.

Вибір індикатора в методі кислотно-основного титрування визначається умовою $pT \approx pN_{T.e}$ (показник титрування повинен приблизно дорівнювати показнику кислотності розчину в точці еквівалентності $pN_{T.e}$).

Експериментальна частина. Використання титрометричного аналізу для визначення твердості води.

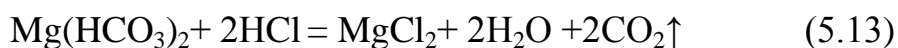
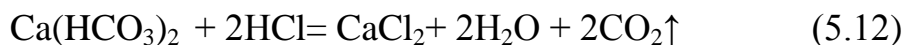
При виконанні дослідів слід пам'ятати, що розрізняють *тимчасову* та *постійну твердість води*. *Тимчасова*, або *карбонатна твердість* зумовлена наявністю у воді розчинних гідрокарбонатів кальцію і магнію (відповідно, $Ca(HCO_3)_2$ та $Mg(HCO_3)_2$). Її називають тимчасовою тому, що іони Ca^{2+} та Mg^{2+} , які визначають тимчасову твердість, при нагріванні і кип'ятінні води розкладаються і утворюють нерозчинні карбонати:



Постійна твердість води зумовлена наявністю сульфатів, хлоридів, силікатів, гідратів, фосфатів кальцію і магнію і не може бути видаленою кип'ятінням.

Дослід 1. Визначення тимчасової твердості води.

Тимчасову твердість води визначають на основі реакцій взаємодії $Ca(HCO_3)_2$ та $Mg(HCO_3)_2$ з кислотою, наприклад:



Кислота витрачається в кількості, еквівалентній кількості гідрокарбонатів кальцію і магнію. В точці еквівалентності показник pH приблизно дорівнює чотирьом, тобто знаходиться в інтервалі переходу метилового оранжевого.

Аналіз води виконують наступним чином.

1. В колбу налити 100 або 200 мл води для аналізу.

2. Додати піпеткою 2-3 краплі метилового-оранжевого.

3. В бюретку, яку показано на рисунку 5.3, налити розчин 0.1 N HCl і титрувати ним (доливати по краплям) розчин в колбі. В точці еквівалентності спостерігаємо зміну забарвлення від оранжево-жовтого до рожево-червоного. При появі стійкого рожево-червоного забарвлення розчину титрування припинити. Об'єм кислоти, яку витрачено на титрування даного об'єму рідини, внести в таблицю 6.



Рис.5.3 - Установка для титрування: закріплена в штативі бюретка і колба

4. Титрування повторити ще два рази. Визначити наявність промахів та відкинути їх.

5. Відтворювані досліди внести в таблицю 6. Знайти середнє арифметичне відтворюваних дослідів.

Таблиця 6 - Результати дослідів з визначення тимчасової твердості води

Номер досліду	Об'єм води для аналізу, V_{H_2O} , мл	Нормальність кислоти-титранту, N_k , г-екв/л	Об'єм кислоти, витраченої на титрування, V_k , мл	Тимчасова твердість води T_T мг-екв/л
1.				
2.				
3.				

6. Розрахувати тимчасову твердість води T_T за формулою:

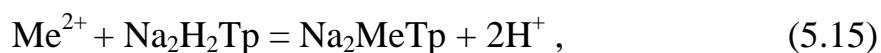
$$T_T = \frac{N_k \cdot V_k \cdot 1000}{V_{H_2O}} \quad (5.14)$$

Дослід 2. Визначення загальної твердості води.

Загальна твердість води T складається з тимчасової та постійної $T_{\text{п}}$ її твердості $T = T_T + T_{\text{п}}$.

Загальну твердість води визначають на основі взаємодії катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} з органічним реагентом трилоном Б (натрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА)). Скорочено молекулу трилону Б можна позначити як $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$. Трилон Б легко утворює міцні внутрішньо-комплексні сполуки з багатьма катіонами, зокрема з Ca^{2+} та Mg^{2+} , які зумовлюють твердість води. Сполуки утворюються, з одного боку, внаслідок заміщення металом атомів гідрогену, пов'язаних з карбоксильними групами трилону Б, а з іншої – в результаті створення донорно-акцепторних зв'язків між іонами металів та атомами азоту. Комплекси такої будови характеризуються високою стійкістю.

При титруванні твердої води розчином трилону Б з метою визначення загальної твердості іони Ca^{2+} та Mg^{2+} зв'язуються в комплекс і в точці еквівалентності вони практично відсутні в розчині. Реакцію можна записати наступним чином:



де Me^{2+} - іони Ca^{2+} та Mg^{2+} .

Для того, щоб реакція за рівнянням (5.15) йшла до кінця, необхідно зв'язати іони H^+ . З цією метою при титруванні до розчину, який аналізують, треба додати суміш речовин NH_4Cl та NH_4OH в якості буфера. Стійкість комплексів трилону залежить від рН середовища, тому необхідно підтримувати показник кислотності постійним ($pH \approx 10$), для чого в систему вводять буферний розчин.

В якості індикатора використовують органічний барвник - еріохром чорний Т. Ця сполука забарвлена в синій колір, а з іонами метала вона створює комплекси червоного кольору, які є менш міцними, ніж комплекси цих же металів з трилоном Б. Тому, коли до води, що містить іони Ca^{2+} та Mg^{2+} , а також NH_4Cl та NH_4OH в якості буфера, додати еріохром чорний Т, розчин забарвиться в червоний колір, оскільки створяться комплекси еріохрому чорного Т з даними іонами. Під час титрування трилоном Б іони кальцію і магнію будуть зв'язуватися в більш стійкі комплекси з трилоном Б, червона сполука буде зруйнована, а індикатор еріохром чорний Т буде виділятися в вільній формі синього кольору. В точці еквівалентності всі іони, які визначають, пов'язані з трилоном Б. Вільний еріохром забарвлює розчин в синій колір. Зміна кольору розчину з червоного на синій свідчить про кінець титрування.

Для визначення загальної твердості води треба знати, що робочим розчином для даного визначення є 0.05 N розчин трилону Б. В якості індикатора використовують еріохром чорний Т.

Аналіз загальної твердості води виконують наступним чином.

1. В колбу для титрування налити 100 мл води для аналізу.
2. Додати в колбу 5 мл аміачної буферної суміші (NH_4Cl та NH_4OH , $pH \approx 10$) та порошок еріохрому чорного Т. Розчин забарвлюється в червоний колір.
3. Вміст колби титрувати робочим розчином трилону Б до переходу червоного забарвлення в синє. Об'єм трилону Б, витраченого на титрування даного об'єму води, занести в таблицю 2.
4. Титрування повторити ще два рази. Визначити наявність промахів та відкинути їх.

5. Відтворювані досліди внести в таблицю 7. Знайти середнє арифметичне відтворюваних дослідів.

Таблиця 7 - Результати дослідів з визначення загальної твердості води

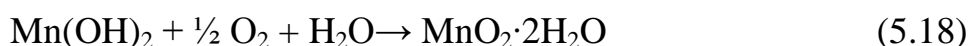
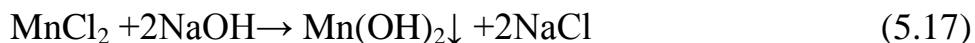
Номер досліду	Об'єм води для аналізу, V_{H_2O} , мл	Нормальність розчину трилону Б, N_T , г-екв/л	Об'єм розчину трилону Б, витраченого на титрування, V_T , мл	Загальна твердість води $T_{заг}$ мг-екв/л
1.				
2.				
3.				

6. Розрахувати тимчасову твердість води T_T за формулою:

$$T_{заг} = \frac{N_T V_T \cdot 1000}{V_{H_2O}} \quad (5.16)$$

Дослід 3. Визначення кількості кисню, розчиненого в воді методом йодометричного титрування

Визначення титрометричним методом кількості O_2 , розчиненого в воді, засновано на здатності сполук марганцю ($MnCl_2$, $MnSO_4$) зв'язувати кисень в лужному середовищі:



Дігідрат діоксиду марганцю $MnO_2 \cdot 2H_2O$ (малорозчинна сполука коричневого кольору) є сильним окислювачем. Він утворюється у кількості, строго еквівалентній кількості розчиненого кисню. Тому, визначивши кількість утвореного дігідрату, можна розрахувати вміст O_2 в воді. Визначення $MnO_2 \cdot 2H_2O$ засновано на взаємодії останнього з йодидом калію в кислому середовищі з виділенням вільного йоду:



Кількість утвореного йоду еквівалентна кількості реагуючого дігідрату діоксиду марганцю. Йодометричне визначення кількості O_2 в воді закінчують титруванням вільного йоду розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю до зникнення синього забарвлення:



Розрахунок концентрації розчиненого кисню виконують, виходячи зі співвідношення, що встановлює еквівалентність реагентів в хімічних реакціях, які відбуваються в водних розчинах:

$$V_{H_2O} \cdot N_{O_2} = V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}, \quad (5.21)$$

де V_{H_2O} - об'єм води, в якій визначають кисень;

N_{O_2} - нормальна концентрація кисню в воді;

$V_{Na_2S_2O_3}$ - об'єм розчину тіосульфату натрію, який витрачено на титрування проби;

$N_{Na_2S_2O_3}$ - нормальна концентрація розчину тіосульфату натрію, який витрачено на титрування проби.

В колбу налити 100 мл води. Піпеткою відміряти 1 мл розчину хлориду або сульфату марганцю (MnCl_2 або MnSO_4) і додати в воду. Іншою піпеткою відміряйте 1 мл лужного розчину йодиду калію ($\text{KJ} + \text{KOH}$) і теж внесіть в пробу, яку аналізуєте. Колбу закрийте пробкою і обережно перемішайте розчин. Залиште колбу на столі на 2-3 хвилини.

Опишіть ознаки реакцій, які відбуваються, і складіть їх рівняння.

Додайте в колбу з пробою, яку аналізуєте, 3 мл розчину сірчаної кислоти, закрийте колбу пробкою і обережно перемішайте вміст, досягши повного розчинення осаду. Залиште колбу на столі на 2-3 хвилини.

Опишіть ознаки реакції, яка відбувається, і складіть рівняння. Виготовлену таким чином пробу титруйте розчином тіосульфату натрію 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Розчин тіосульфату додавайте до проби, яку аналізуєте, до блідо-жовтого кольору розчину. Потім вводіть в колбу кілька крапель розчиненого крохмалю і продовжуйте титрування до зникнення забарвлення.

Повторіть дослід. Результати двох титрувань не повинні відрізнятися більше, чим на 0.2 мл. В разі більшої різниці зробіть аналіз ще раз. Знайдіть

середнє значення об'єму розчину тіосульфату натрію, який витрачено на титрування.

Результати дослідів внесіть в таблицю 8.

Таблиця 8 - Визначення кількості кисню, розчиненого в воді методом йодометричного титрування

$V H_2O$	$N Na_2S_2O_3$	$V Na_2S_2O_3$	$N O_2$

Знайдіть кількість грамів кисню в літрі води CO_2 , враховуючи, що хімічний еквівалент кисню ϵ_{O_2} дорівнює 8 г, за формулою:

$$CO_2 = \epsilon_{O_2} \cdot NO_2 \quad (5.22)$$

Контрольні запитання та завдання

1. Чи можна за допомогою статистичної обробки результатів хімічного аналізу знівелювати систематичні похибки та промахи в експериментах?

2. Визначте з вірогідністю 0.95 (тобто 95%), які з результатів визначення процентного складу міді в латуні є промахами та повинні бути вилученими при знаходженні середнього арифметичного значення: 26,31; 34,12; 26,93; 27,02; 25,07? Знайдіть середньоарифметичне значення процентного складу міді в латуні, межі вірогідного інтервалу та запишіть результат аналізу у вигляді $X = \bar{X} \pm t \cdot S$.

3. Проведіть статистичну обробку наступних результатів титрометричного аналізу загальної твердості води: 3.6; 5.5; 4.8 мг-екв/л.

4. Проведіть статистичну обробку наступних результатів титрометричного аналізу тимчасової твердості води: 2.6; 4.9; 5.1 мг-екв/л.

5. Проведіть статистичну обробку наступних результатів титрометричного аналізу кількості кисню, розчиненого в воді: 61.6; 55.5; 34.8 мг-екв/л.

6. Що таке тимчасова, постійна і загальна твердість води?

7. Які переваги і недоліки титрометричного хімічного аналізу порівняно з гравіметричним?
8. Як, знаючи титр робочого розчину, розрахувати масу речовини, яку визначають титрометричним методом?
9. Яким кислотам (одно-, двох – або трьохосновним) віддають перевагу з точки зору їх використання в титрометричному аналізі?
10. Слабким чи сильним кислотам і основам віддають перевагу з точки зору їх використання в титрометричному аналізі?

Лабораторна робота № 6. Кількісний хімічний гравіметричний аналіз неорганічних сполук

Мета роботи: Ознайомлення з теорією класичної гравіметрії, термогравіметрії і електрогравіметричного методу, методів внутрішнього електролізу та контактного обміну. Набуття навичок кількісного гравіметричного хімічного аналізу.

Теоретичні основи

Сутність класичного методу *гравіметричного аналізу* полягає в тому, що до розчину визначуваної речовини додають розчин осаджувача і одержують визначуваний компонент у вигляді практично нерозчинної сполуки. Розчинність не повинна перевищувати відношення точності ваг до сумарного об'єму води з урахуванням промивних вод, тобто 10^{-4} г/л. Якщо прийняти мольну масу осаду за 100 г, то розчинність не повинна бути меншою, ніж 10^{-6} М. Потім осад видаляють фільтруванням, промивають, висушують, іноді прожарюють, охолоджують та зважують.

Вагова форма не завжди співпадає з осадом. Наприклад, Ni^{2+} можна осадити діметилгліоксимом і після висушування зважити у вигляді діметилгліоксамата або після прожарювання – у вигляді Ni_2O_3 . **Гравіметрія** – це самий старий та точний метод кількісного хімічного аналізу. Недоліком його є довготривалість (4-10 ч).

Вимоги до осадів, які використовують в гравіметричному аналізі:

- 1) практична нерозчинність;

2) склад гравіметричної форми (осад після висушування та прожарювання) повинен відповідати певній формулі, наприклад Fe_2O_3 , а не $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$;

3) розмір зерен осаду повинен перевищувати розмір зерен фільтру:

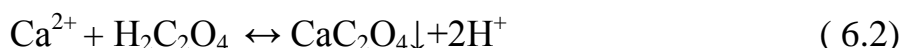
4) осад повинен адсорбувати тільки незначну кількість сторонніх речовин і добре відмиватися;

5) молекулярна маса гравіметричної форми повинна бути щонайбільшою. Це збільшує точність аналізу.

Використання створюваних реактивів (осадження з гомогенного розчину) дозволяє забезпечувати рівномірний розподіл і малу концентрацію осаджувача в усьому об'ємі розчину без значних витрат праці. Наприклад, для осадження Ca^{2+} в розчин додають щавлеву кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, або HOOC-COOH , однак з кислого розчину CaC_2O_4 в розчин не випадає, оскільки $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ є слабкою кислотою. Тому вводять сечовину $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, або $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$, яка повільно зв'язує іони гідрогену:



а рівновага реакції створення осаду зміщується вправо:



Метод **термогравіметрії** полягає в спостереженні за змінами маси речовини протягом її нагрівання. Існують два різновиди методу:

а) *ізотермічна термогравіметрія* - вивчення залежності маси речовини від часу нагрівання при постійних температурах та тиску;

б) *політермічна термогравіметрія* - вивчення залежності маси речовини від температури в процесі нагрівання. За одержаними даними визначають склад молекул та будують діаграму склад-температура (залежність зміни маси осаду від температури) у вигляді сходинок, як показано на рисунку 6.1.

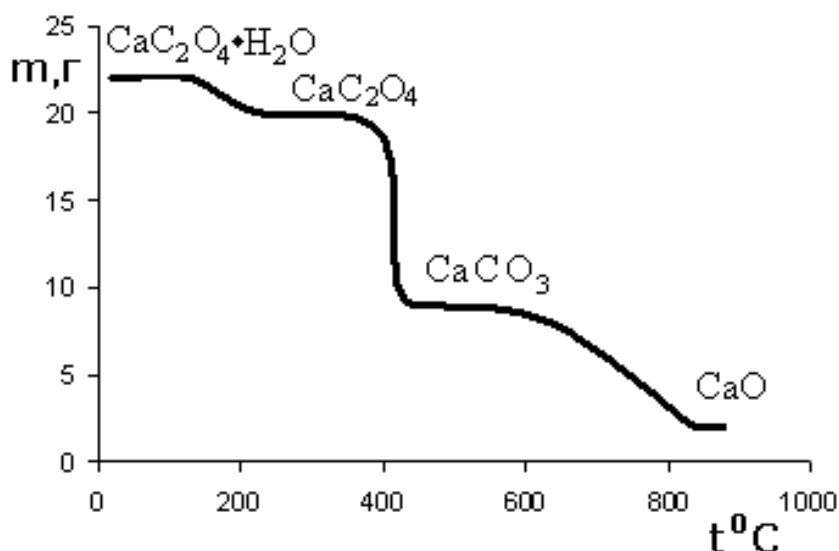


Рис.6.1 – Графік зміни маси зразка $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ залежно від температури

Електрогравіметричний аналіз заснований на електрохімічному виділенні металів або напівпровідників та зважуванні одержаного на електроді осаду металу або напівпровідника. Електрогравіметрія використовується для дуже точного визначення на катоді міді, нікелю, цинку та кадмію, на аноді - свинцю у вигляді його оксиду PbO_2 , для визначення малих кількостей деяких металів методом внутрішнього електролізу, для розділення елементів за допомогою електрохімічного осадження на ртутному катоді.

Напругу, необхідну для електролізу 1М розчинів добре дисоційованих солей, можна знайти, виходячи з таблиці стандартних електродних потенціалів φ^0 або в ряду напруг металів, який зазвичай розташовують поруч з Періодичною системою Д.І.Менделєєва. З цих даних можна також визначити порядок розряду іонів на катоді, оскільки відомо, що спочатку відновлюються іони більш електропозитивних (тобто з більш додатним φ^0) металів, а потім – більш електронегативних (тобто з більш від'ємним φ^0). Враховувати концентрацію розчину треба за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C, \quad (6.3)$$

де φ - електродний потенціал в розчині з концентрацією C іонів металу або напівпровідника, що висаджується на катоді;

R – абсолютна газова стала ($R=8.31$ Дж/(моль·К));

T - абсолютна температура;

n - кількість електронів, що приймають участь в процесі електрохімічного відновлення;

F - стала Фарадея ($F= 96485$ Кл/моль).

За температур, близьких до стандартних ($\approx 25^\circ\text{C}$) рівняння (6.3) набуватиме вигляду:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.058}{n} \lg C \quad (6.4)$$

Масу речовини, яка внаслідок електролізу виділяється на катоді або на аноді визначають за законом Фарадея:

$$m = \frac{A}{n \cdot F} I \cdot \tau \cdot \eta, \quad (6.5)$$

де A – атомна маса речовини;

I – електричний струм;

τ - час електролізу;

η -вихід за струмом (коефіцієнт корисної дії) процесу електролізу.

Приклади:

а) Розрахувати напругу E , необхідну для виділення з розчину срібла, таким чином, щоб в розчині не залишилося більше, ніж 10^{-6}М його солі, Катод та анод виготовлені з платини. На аноді в кислому розчині виділяється кисень при потенціалі 1.7 В.

$$\text{Розв'язок:} \quad E = \varphi_a - \varphi_k \quad (6.6)$$

Тоді $E = 1.7 - \varphi_k$

$$\varphi_k = 0.8 + 0.058 \lg 10^{-6} = 0.45 \text{ В}; \quad E = 1.7 - 0.45 = 1.25 \text{ В}.$$

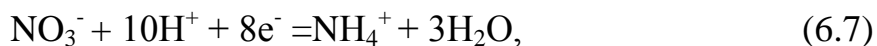
б) До якого максимального значення можна піднімати напругу при виділенні срібла, якщо в розчині присутня сіль купруму з концентрацією 1М, а мідь не повинна виділятися на катоді?

Розв'язок: Стандартний потенціал мідного електроду дорівнює 0.34 В. Потенціал виділення кисню на платині дорівнює 1.7 В. Тоді $E = 1.7 - \varphi_k = 1.7 - 0.34 = 1.36 \text{ В}$.

Напруга впливає також на якість осаду шляхом впливу на катодну густоту струму. Якісні осад більшості металів створюються при катодній

густоті струму 1-3 А/дм². Треба також пам'ятати, що в реальних умовах електролізу існує падіння напруги в провідниках, тобто в дротах та в електроліті, а також існує поляризація електродів. Тому електроліз виконують при напрузі, більш високій, ніж різниця рівноважних електродних потенціалів.

Для того щоб не слідкувати за напругою під час розділення деяких іонів, наприклад, купруму та цинку, в розчин добавляють так звані «*буферні іони*», які розряджаються після того, коли виділиться уся мідь, але перед тим, як почне виділятися цинк. Іони NO₃⁻ розряджаються (тобто, відновлюються на катоді) за рівнянням



якраз при такому потенціалі ($\varphi^0 = 0.87$ В), коли виділилася уся мідь, але ще не може виділятися цинк.

Методом *внутрішнього електролізу (електролізу без зовнішнього джерела струму)* визначають домішки іонів більш електропозитивного металу в розчині, де наявні іони більш електронегативного металу, наприклад, купрум у розчині, де є сполуки кадмію, або кадмій у розчині, який містить сполуки цинку. Внутрішній електроліз спостерігається, якщо метал з більш негативною величиною стандартного електродного потенціалу занурюють в розчин електроліту з іонами металу, у якого більш позитивний рівноважний потенціал. Осадження олова також досягається шляхом внутрішнього електролізу за рахунок витіснення його з розчину більш електронегативним металом - цинком. Для цього у ванну одночасно з металевими підкладками завантажують дрібні шматочки цинку. Розчин містить:

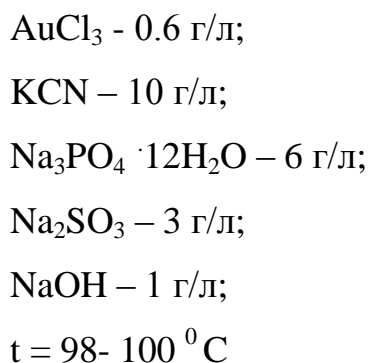
SnCl₂ · 2H₂O – 20 г/л;

сегнетова сіль (подвійна натрій-калева сіль винної кислоти KOOC – (СНОН)₂ – COONa 4H₂O) – 10 г/л;

t = 75-80 °С

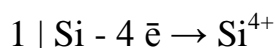
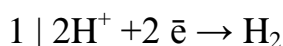
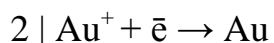


За рахунок *внутрішнього електролізу* досягається контактне золочення заліза або нікелю при їх зануренні в розчин:



Після того, як поверхня металу покрилася тонким шаром золота (0.2-0.3 мкм), реакція припиняється і подальше нарощування осаду не відбувається.

Методом *контактного електролізу* здійснюють протікання реакції окислення металу (або напівпровідника)-підкладки і відновлення іонів більш електропозитивного металу або напівпровідника, які знаходяться в розчині. При цьому підкладка має електричний контакт з більш електронегативним металом. Принцип *контактного електролізу (відновлення іонів з розчину через окислення матеріалу підкладки)* використовується при золоченні напівпровідникового матеріалу кремнію. Окислювально-відновлювальна реакція має вигляд:



Утворені шари носять назву імерсійних покриттів (immersion - з англ. "занурювання"). Механічні і електричні властивості таких плівок покращують додатковою термообробкою.

Шляхом *контактного електролізу* з водного розчину ацетату кадмію та оксиду телуру TeO_2 на підкладці з телуриду кадмію, пригвинченій до штатива алюмінієвим гвинтом, було отримано халькогенидні напівпровідникові шари CdTe. Ці шари CdTe були полікристалічними з

розміром зерен 0,15-0,20 мкм, містили надлишок кадмію (співвідношення Cd : Te = 55: 45) і мали р-тип провідності.

Експериментальна частина.

Дослід 1. Використання гравіметричного аналізу для визначення іонів барію в водному розчині BaCl₂

Метод визначення Ba²⁺ в розчині BaCl₂ заснований на тому, що цей іон створює малорозчинний осад з іоном SO₄²⁻:



Після осадження та обробки осаду його зважують та розраховують вміст Ba²⁺ в одержаному розчині.

На першому етапі гравіметричного аналізу необхідно здійснити *прожарювання та зважування тиглю*. Вимийте та витріть фільтрувальним папером невеликий керамічний тигель. Встановіть його в муфельну піч і нагрійте до 600⁰С. Прожарюйте тигель протягом 1 години. Після цього муфельними щипцями перенесіть тигель в ексикатор, заповнений оксидом кальцію. Закривши кришку ексикатора, придержіть її 2 хвилини рукою, щоб її не зірвало повітрям, розширюваним внаслідок його нагрівання. Після охолодження тиглю зважте його на аналітичних вагах та знову сховайте в ексикатор, щоб він не набрав вологи (і ваги) з повітря, оскільки кераміка є пористою та гігроскопічною. Окремим рядком запишіть результат:

Маса прожареного тиглю:

Зазвичай для підвищення точності аналізу прокалювання та зважування тиглю повторюють декілька разів.

Відбір проби. Одержавши у викладача розчин BaCl₂ та узнавши його приблизну концентрацію, розрахуйте, з якої маси розчину ви одержите 0.5 г BaSO₄. Якщо про концентрацію даного розчину нічого не відомо, вважайте, що вона дорівнює половині розчинності BaCl₂ при кімнатній температурі (за довідником – 38.4 г солі в 100 г води при 20⁰С). Розрахунок назвіть та запишіть в лабораторний журнал в зрозумілій формі.

Розрахунок необхідної наважки розчину, що аналізується.

Зважте сухий чистий бюкс з кришкою на аналітичних вагах. Відберіть в бюкс мірною піпеткою стільки розчину, що аналізується, щоб його маса приблизно дорівнювала розрахованій. Зважте та запишіть результати.

Маса бюкса з кришкою

Маса бюкса з кришкою та розчином BaCl_2

Наважка розчину (різниця цих двох мас)

Осадження. Перенесіть наважку в склянку об'ємом 50 мл: вилийте пробу з бюкса, промийте його дистильованою водою двічі і промивну воду теж вилийте в склянку. Додайте 2-3 мл 2М розчину HCl і нагрійте розчин, але не кип'ятіть його, щоб запобігти втрат у вигляді крапель. Одночасно нагрійте 1М розчин H_2SO_4 , відберіть біля 5 мл такого розчину і ще гарячим обережно (по краплях) додайте його по скляній паличці до проби, яку аналізуєте. Додавати треба до припинення створювання кристалічного осаду BaSO_4 . Дайте осаду відстоятися, і коли розчин над осадом стане зовсім прозорим, проконтролюйте повноту осадження додаванням ще кількох крапель сірчаної кислоти. Треба обов'язково досягти повного осадження.

Виділений осад BaSO_4 настільки дрібнодисперсний, що може проходити крізь фільтрувальний папір (синю стрічку). Тому треба, щоб осад став більш крупнокристалічним. Для цього склянку закрийте чистим фільтрувальним папером і, щоб не виймати скляної палички, проткніть нею цей папір та залиште склянку стояти кілька годин. Якщо склянку з осадом треба залишити до наступного заняття, то на папері слід написати свою фамілію та вказати, що знаходиться в склянці.

Обробка осаду. Укрупнений осад відділіть від маточного розчину та добре промийте. Для цього в закріплену в кільці штатива лійку вложіть щільний беззольний фільтр (синя стрічка). Папір злегка змочіть дистильованою водою та слідкуйте за тим, щоб між стінкою лійки та папером не було повітряних кишень. За допомогою скляної палички рідину над осадом обережно (не захоплюючи осаду) злийте на фільтр. Струмінь рідини треба направляти на стінку фільтра. Осад промийте шляхом декантації, промивну воду таким самим чином злийте на фільтр. Потім кількісно перенесіть осад на фільтр, нахиливши склянку з осадом та

притуленою до неї скляною паличкою над фільтром та направляючи струмінь води з промивалки на стінки склянки. Залишки осаду зітріть зі стінок склянки і скляної палички шматочком фільтрувального паперу та покладіть його в той самий фільтр таким чином, щоб ні крихітки осаду не потрапило поза фільтром.

Висушування та озолювання фільтру, прокалювання та зважування осаду. Фільтр повинен трохи просушитися на повітрі. Складіть фільтр у вигляді конверту з осадом та покладіть його в заздалегідь прожарений та зважений тигель. Встановіть тигель в піч, яку показано на рисунку 6.2, та ввімкніть її, не закриваючи дверцят. Коли ви побачите, що фільтр зовсім



Рис. 6.2 – Піч для сушки та прокалювання осадів СНОЛ

сухий і при цьому не виліз з тиглю настільки, що під час наступного повільного обвуглювання частина осаду впаде повз тигля, закрийте дверцята. Якщо фільтр спалахне, то полум'я може унести частину осаду з тиглю, тому температури звуглювання треба досягати повільно.

Контролюйте цей процес, час від часу відчиняючи піч. Після досягнення температури 500-600⁰С вийміть тигель та, давши йому охолонути, внесіть усередину 2-3 краплі 1-2 М розчину азотної і стільки ж 1М сірчаної кислоти. Це необхідно для компенсації відновлюючої дії на осад вуглецю, в який перетворився фільтр. Якщо цього не зробити, частина осаду буде міститись не у вигляді сульфату барію (Можна озолити фільтр шляхом його вміщення разом з тиглем в полум'я пальника, а потім просто прожарювати). Помістіть тигель знову у піч та прожарте протягом години при температурі 600⁰С. Потім покладіть тигель в екзикатор та після осаджування зважте. Запишіть в журнал зважування тигля з осадом.

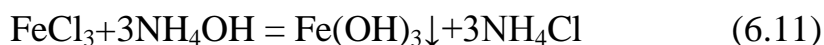
Маса тиглю з осадом BaSO₄.....

За різницею маси тиглю після прожарювання його з осадом та маси порожнього тиглю визначте масу сульфату барію, а потім розрахуйте процентну концентрацію BaCl₂ в розчині, який вам було видано.

Порівняйте одержаний результат з результатами товаришів, знайдіть середнє значення та запишіть його з урахуванням довіреного інтервалу.

Дослід 2. Використання гравіметричного аналізу для визначення іонів феруму в водному розчині FeCl₃

Метод визначення заліза заснований на осадженні Fe³⁺ за допомогою розчину NH₄OH



Одержаний осад під час прокалювання втрачає воду та перетворюється на Fe₃O₄:



Для осадження Fe(OH)₃ можливо використати тільки NH₄OH, оскільки у разі використання KOH або NaOH відмивання осаду від іонів калію або

натрію викликало б більші труднощі. Іон амонію, навпаки, навіть будучи адсорбованим осадом, під час прокалювання видалятиметься.

Осадження. До розчину FeCl_3 , який аналізується, додають до половини склянки дистильовану воду, нагрівають на водяній бані і до гарячого розчину додають при безперервному перемішуванні скляною паличкою 10%-вий розчин NH_4OH невеликими порціями до появи запаху аміаку. Тоді дають відстоятися осадку і розчин над ним перевіряють на повноту осадження. Якщо після додавання розчину аміаку до відстояного розчину осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не створюється, можна вважати, що осадження закінчено.

Обробка осаду. В скляну лійку, закріплену в кільці штатива, поміщають беззольний фільтр (біла або червона смужка), злегка зволожують його дистильованою водою. В колбі заздалегідь нагрівають 2%-вий розчин NH_4Cl для промивання.

Після перевірки на повноту осадження осад дають відстоятися, після чого розчин над осадом по скляній паличці зливають на фільтр. Осад промивають декантацією, а потім переносять на фільтр.

Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ є аморфним. Треба, щоб він не був розмазаним по фільтру. Якщо таке трапиться, осад змивають струменем води з промивалки до центру фільтра. Промитий осад злегка підсушують, залишаючи його трохи вологим, згортають фільтр з осадом і кладуть його до порцелянового тиглю, попередньо доведеного до постійної маси. Фільтр спочатку обвуглюють, а потім озолують. Прожарювати осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ треба дуже обережно і не при дуже високій температурі (достатньо 600°C). Перше прожарювання триває 30-35 хвилин, а наступні – по 10 хвилин до досягнення постійної маси. Пам'ятайте, що охолодження тиглю з осадом після прожарювання (перед зважуванням) повинно сягати близько 40 хвилин і обов'язково поблизу ваг. Осад після прожарювання повинен мати бурий, а не чорний колір. Склад заліза розраховують за реакціями (6.11) та (6.12).

Дослід 3. Використання електрогравіметричного аналізу для визначення кількості іонів купруму у водному розчині

Скласти електрохімічний ланцюг, який складатиме потенціостат або інше джерело постійного струму чи постійної напруги, вольтметр, амперметр та електрохімічну комірку. Електрохімічна комірка може бути стандартною, як показано на рисунку 6.3. Така комірка має платиновий допоміжний електрод-анод, насичений хлорсрібний електрод порівняння і будь-який метал або інший електропровідний матеріал у якості катоду. У разі відсутності такої роль електрохімічної комірки може виконувати



Рис. 6.3 – Стандартна електрохімічна комірка

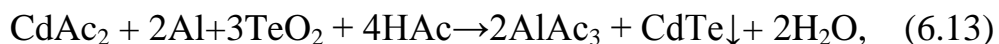
склянка з ніобієвим анодом та катодом з будь-якого електропровідного матеріалу.

Одержати у викладача розчин, який містить розчинену сіль купруму. У разі, коли у розчині наявні також розчинені сполуки інших металів, які в ряду напруг (або в ряду електрохімічний потенціалів) стоять зліва від міді

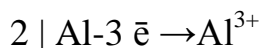
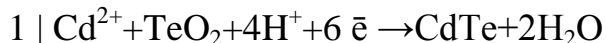
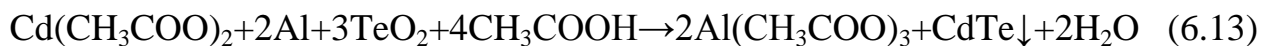
(мають більш негативні стандартні електрохімічні потенціали), визначення кількості іонів купруму у водному розчині шляхом електроосадження міді виконують тільки в *потенціостатичному режимі*, тобто при постійному потенціалі катода. Для цього попередньо зважують катод, в розчин додають 1/10 частину 1 М розчину KNO_3 або NaNO_3 , а на потенціостаті виставляють потенціостатичний режим і потенціал на 0.2 В більш від'ємний, ніж різниця потенціалів насиченого хлорсрібного електрода (0.22 В) та стандартного потенціалу міді (0.34 В): $0.22 - 0.34 - 0.2 = -0.32$ В. Початкова густина струму на катоді повинна становити 1-3 А/дм², її перевіряють шляхом ділення показів амперметра на площу катода. Якщо густина струму дуже мала (через велику перенапругу на катоді), злегка підвищують катодний потенціал. У разі, якщо немає електрода порівняння, підтримується постійною напруга між катодом і платиновим анодом. Тоді задають напругу більшу, ніж 1.36 В, так щоб густина катодного струму становила 1.05 В. Зауважимо, що останній підхід дає менш точні результати аналізу, ніж перший. Аналіз повинен тривати біля 1 години. В лабораторний журнал записуйте через кожні 5 хвилин покази амперметра, побудуйте графік зміни струму з часом. Про повне висадження міді свідчать знебарвлення розчину та зменшення майже до нуля струму на електрохімічній комірці. Катод зважте та розрахуйте вміст іонів купруму в розчині.

Дослід 4. Використання електрогравіметричного аналізу для визначення кількості TeO_2 у водному розчині

При осадженні CdTe методом внутрішнього електролізу з контактним обміном мідну пластину або скляну підкладку з тонким шаром оксиду індію-олова (ІТО) зважують, прикріплюють до підкладкотримача алюмінієвим гвинтом і занурюють в кислотну ванну (рН 2 за рахунок додавання соляної кислоти, температура 40-60 °С), що містить TeO_2 і іони Cd^{2+} (наприклад, ацетат кадмію CdAc_2 , або $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Внаслідок розчинення алюмінію відбувається нарощування на підкладці плівки CdTe, тобто здійснюється контактний електроліз за рахунок контакту з алюмінієм відповідно до реакції:



або



Через 1 годину підкладку з плівкою телуриду кадмію виймають з розчину, промивають дистильованою водою, висушують і зважують, після чого знову занурюють в розчин. Через 30 хвилин перебування в розчині операцію промивання, висушування і зважування підкладки з телуридом кадмію повторюють. Якщо маса CdTe не змінилася, можна вважати, що прореагував увесь оксид телуру. В протилежному випадку продовжують контактний електроліз. Він повинен тривати до повного перетворення TeO_2 в CdTe. За масою осажденного телуриду кадмію та за реакцією (6.13) розраховують кількість оксиду телуру у вихідному розчині.

Контрольні запитання та завдання

1. Які речовини утворюються біля електродів при електролізі водних розчинів K_2SO_4 і CdSO_4 ? Напишіть рівняння реакцій.
2. При електролізі хлориду металу виділилося 0.896 л хлору і 3.12 г металу. Хлорид якого металу взято для електролізу? Напишіть електронно-іонні рівняння реакцій.
3. Які процеси відбуватимуться на катоді, аноді, в розчині під час електролізу водного розчину NiSO_4 з нікелевим анодом, який містить металеві домішки Pb і Zn? Напишіть електронно-іонні рівняння цих реакцій.
4. Обчислити вихід за струмом срібла, якщо через розчин AgNO_3 проходить струм 0.804 А і за 2 години виділилось 6.156 г Ag. Які процеси відбуватимуться на анодах: а) платиновому?; б) срібному?
5. Скільки цинку виділилося при цинкуванні на сталій пластинці з робочою площею 20×25 мм при густоті струму 1.5 А/дм^2 протягом 20 хвилин, якщо вихід за струмом 80%?
6. Які речовини утворюються біля електродів при електролізі водних розчинів ZnCl_2 і CaCl_2 ? Напишіть рівняння реакцій.

7. В чому спільність та відмінність електрогравіметричних методів класичного, внутрішнього і контактного електролізу?

8. В разі використання гравіметричного аналізу для визначення іонів феруму в водному розчині FeCl_3 першочергово утворюється осад, який складається з $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і NH_4Cl . Чому після прожарювання він не містить хлориду амонію? Напишіть відповідну реакцію. Чому після прожарювання оксид заліза повинен мати бурий, а не чорний колір? Що може означати чорне забарвлення і внаслідок чого воно може виникнути? Напишіть відповідну реакцію.

9. Які речовини відновлюються, а які окислюються в процесі контактного електролізу з утворенням телуриду кадмію?

10. З якої маси і з якого об'єму 0.05 М розчину BaCl_2 можна одержати 0.5 г BaSO_4 ? (густина 0.05 М розчину BaCl_2 приблизно дорівнює густині води).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Хімічні властивості елементарних напівпровідників

Мета роботи: Експериментальне дослідження хімічних властивостей деяких елементарних напівпровідників та їх сполук.

Теоретичні основи

Простими (елементарними) речовинами-напівпровідниками є **бор, вуглець (карбін, фулерени), кремній, германій, сіре олово, деякі модифікації фосфору, миш'яку, сурми, селену, телуру, сірки та йоду.**

В межах періоду зі збільшенням порядкового номеру елементів збільшується їх електронегативність, тобто зменшуються металічні властивості і, відповідно, зростає ширина забороненої зони елементарних напівпровідників. Найбільше значення серед елементарних напівпровідників в даний час мають вуглець, кремній і германій, які відносяться до головної підгрупи четвертої групи (IVa підгрупи) Періодичної системи Д.І.Менделєєва.

Хімічний зв'язок в напівпровідниках

З усіх типів хімічного зв'язку для напівпровідникових сполук найбільше значення має ковалентний (гомеополярний) зв'язок. Роздивимось хімічний зв'язок в такому модельному напівпровіднику, яким є кремній, 14 електронів якого розподілені наступним чином: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. В процесі взаємодії атомів з утворенням кристалу попередньо відбувається розпаровування $3s^2$ -електронів з переходом одного з них в вакантну $3p$ -квантову комірку. Надалі відбувається sp^3 -гібридизація, наслідком якої усі чотири електрони стають ідентичними, з однаковим виглядом електронних хмар і таким розташуванням в просторі, щоб потенціальна енергія системи була мінімальною. Цим вимогам відповідає тетраедрична структура. Подібна структура електронних хмар зумовлює так званий алмазний тип кристалічної решітки, яка є кубічною. Кожний атом кремнію пов'язаний з чотирма найближчими атомами ковалентним зв'язком, у здійсненні якого приймають участь чотири його валентні електрони.

В ідеальній решітці всі електрони пов'язані, вільних носіїв заряду немає. Для виникнення електричного струму необхідні електрони, тобто треба витратити енергію для відриву електрона. Якщо один з електронів пари покине своє місце та піде в міжвузлі, з'являться носії струму у вигляді електрона та дірки. При накладанні електричного поля станеться направлений дрейф носіїв струму, і кристал кремнію почне пропускати електричний струм.

Для пояснення більшості фізичних і хімічних властивостей необхідно знати ступінь відступу від ковалентного зв'язку. Найважливіші напівпровідникові властивості знаходяться в прямій залежності від полярності або іонності того або іншого напівпровідникового матеріалу. Усякий відступ від металевого або іонного зв'язку надає речовинам напівпровідникові властивості. Цим зумовлені спроби класифікувати напівпровідникові зв'язки як ковалентно-іонні, ковалентно-металічні, іонно-ковалентно-металічні і т.п. Очевидно, що напівпровідники виключають тільки металічний зв'язок, і тому напівпровідниковий зв'язок - це усі різноманітні реально існуючі хімічні зв'язки, за виключенням металічних. В той же час

не можна не помітити, що при створенні напівпровідникових речовин спостерігаються певні закономірності, що зводяться до наступного:

1. Ковалентний зв'язок в елементарних напівпровідниках утворюється шляхом **заповнення *sp*-орбіталей** усіх атомів.

3. Елементарні напівпровідники підлягають **правилу октету $8-N$** , де N – номер групи Періодичної системи, в якій знаходиться даний напівпровідник. Згідно цього правила, атом в ковалентному кристалі має координаційне число, яке дорівнює $8-N$, тобто у даного атома є $8-N$ найближчих сусідів.

Для елементарних напівпровідників у разі атомних решіток, згідно з насичуваністю та направленістю ковалентного зв'язку, значення координаційного числа решітки (для елементів IV-а, V-а, VI-а, VII-а підгруп Періодичної системи) визначається правилом октету. Так, для кристалів алмаза, кремнію, германію, сірого олова координаційне число решітки $8-4=4$; для них є характерним створення тетраедричної структури за рахунок sp^3 -гібридизації. Елементи V групи – фосфор, миш'як, сурма і вісмут – мають координаційне число $8-5=3$, і кожний атом в кристалі має в площині три найближчих сусіди. Решітка у цьому випадку має шаруватий характер: атомні шари в ній пов'язані слабкими силами Ван-дер-Ваальса. Селен і телур – елементи VI групи - мають координаційне число $8-6=2$. В кристалах атоми цих елементів утворюють довгі спіралеподібні ланцюжки так, що кожний атом має двох найближчих сусідів, а ланцюжки пов'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса. Нарешті, йод – елемент VII групи – має координаційне число $8-7=1$. Кристалічній решітці атоми йоду пов'язані попарно, а кожна пара пов'язана з іншими силами Ван-дер-Ваальса. Цим, між іншим, пояснюється висока летючість йоду.

Для пояснення багатьох фізико-хімічних властивостей напівпровідників використовують **зонну теорію**, яка базується на **методі молекулярних орбіталей (МО)**, за яким визначають молекулярні орбіталі – зони з високою електронною щільністю. Вихідною точкою методу молекулярних орбіталей є розгляд атомних орбіталей, які можуть приймати участь в утворенні зв'язків в молекулі. Це наближення відоме як МО ЛКАО (молекулярні орбіталі – лінійна комбінація атомних орбіталей (АО)). Взаємодія атомних

орбіталей може бути виражена через лінійну комбінацію атомних хвильових функцій. Синфазна комбінація призводить до інтерференції з підсилюванням, тобто, якщо вихідні хвилі однакові, то амплітуда хвилі після інтерференції подвоюється. Протифазна комбінація атомних орбіталей призводить до взаємного гасіння хвиль: якщо вихідні хвилі однакові за амплітудою, то гасіння коливань буде повним. При цьому число одержаних МО дорівнює числу вихідних АО. Наприклад, при взаємодії двох однакових атомів з двох АО утворюються дві МО, при взаємодії трьох – три МО і т.д. Якщо ми маємо n атомних орбіталей з однаковими енергіями, то в кристалічній решітці ми одержимо *n молекулярних орбіталей з дуже близькими енергіями, які можна розглядати як енергетичну зону*. Коли атоми мають більше одного типу АО, вони можуть перекриватись з утворенням єдиної зони змішаного типу, наприклад, s - і p - типу). Таким чином *дозволені енергетичні стани атомів в кристалічній решітці розщеплюються в енергетичні зони з близько розташованих енергетичних рівнів, які можуть бути відділені один від одного забороненими ділянками, або забороненими зонами*.

Зона – група молекулярних орбіталей, дуже близьких за енергіями. Енергетичні відмінності настільки малі, що в межах зони зміну енергії можна вважати безперервною, неквантованою. Тому в межах неповністю заповненої дозволеної зони(що трапляється в металах) електрони можуть переміщуватися з одного енергетичного стану в інший. При накладанні електричного поля електрони переміщуються в напрямку від високого потенціалу до низького – виникає електричний струм. *Між зонами може виникати заборонена ділянка (заборонена зона)*. У металів такої зони не існує, у діелектриків заборонена зона дуже широка, напівпровідники мають помірну заборонену зону.

Залежно від кількості валентних електронів, *в ідеальних кристалах дозволені зони з меншими енергіями (валентні зони)* можуть бути повністю заповненими або напівпорожніми. *Зони з більшими енергіями (зони провідності)* можуть бути або порожніми, або частково заповненими.

IV-а підгрупа елементів

Головну підгрупу IV групи Періодичної системи Д.І.Менделєєва створюють п'ять елементів: карбон C, силіцій Si, германій Ge, станум Sn та плумбум Pb. Вони відносяться до р-сімейства. У цих елементів валентними є s^2p^2 -електрони.

В ряду ***C - Si - Ge - Sn - Pb*** підвищується максимальна ковалентність та стабільне координаційне число, а значення стійкого ступеня окиснення знижується. Так, для карбону характерними є ступені окиснення -4; 0; +4; +2, а для плумбуму +2.

При переході від карбону до плумбуму зростають розміри атомів, зменшується енергія іонізації, а значить підсилюються металічні властивості.

З іншого боку, в ряду ***C - Si - Ge - Sn - Pb*** спостерігається зміна гібридизації, що веде до підсилення металічних ознак. Так. Вуглець (алмаз) має sp^3 -гібридизацію електронних шарів, він – діелектрик; силіцій і германій мають алмазоподібне решітку, але зовні схожі на метал і є типовими напівпровідниками. Зі зростанням атомної ваги стійкість sp^3 -конфігурації поступово знижується, і, нарешті, при переході від стануму до плумбуму цей вид гібридизації стає нестійким.

Карбон (вуглець) C

Характерним гібридним станом карбону відповідають чотири типи простих речовин: алмаз, графіт, карбін і фулерен.

Алмаз має атомну координаційну кубічну решітку. Внаслідок sp^3 -гібридизації кожен атом в алмазі утворює рівноцінні міцні σ -зв'язки з чотирма сусідами. Це зумовлює виключно твердість та відсутність електронної проводимості (ширина забороненої зони $E_g = 5.7 \text{ eV} = 520 \text{ кДж/моль}$).

Графіт має шарувату гексагональну структуру. В відповідності до гексагональної sp^2 -гібридизації, атоми карбону об'єднуються в макромолекули, які являють собою безкінечні шари з шестичленних кілець. Кожен атом карбону в графіті створює ковалентні зв'язки з трьома атомами карбону, один валентний електрон залишається невикористаним. Цей зайвий

електрон може переміщуватися в площині шестичленних циклів. Іншими словами, sp^2 -гібридний стан в цьому випадку стабілізується нелокалізованим π - зв'язком, який утворюється за рахунок четвертого електрона кожного з атомів макромолекули. Цим визначається його добра електропровідність та металічний блиск. Карбонові шари об'єднуються в кристалічну решітку в основному за рахунок міжмолекулярних зв'язків. Графіт є доволі м'яким, легко розшаровується, хімічно дещо активніший, ніж алмаз.

Дослідження останніх років показали можливість створення структур, які являють собою графітові шари, згорнуті в трубки діаметром близько 10 нм. Ці структури називають **нанотрубками**. Карбонові нанотрубки можна одержати в відносно великій кількості – вони утворюються на поверхні графітового катода в електричній дузі між графітовими електродами в атмосфері гелів. Спільні роботи дослідницьких груп Швейцарії та Бразилії призвели до одержання моношарів карбонових нанотрубок, вертикально прикріплених до поверхні полімерів. Окремі нанотрубки в такому моношарі можуть за певних умов випускати електрони, які можна фіксувати на аноді. Потенційне використання таких приладів пов'язано зі створенням плоских дисплеїв, подібних тим, які використовуються зараз в портативних комп'ютерах. Передбачається, що використання нанотрубок дозволить суттєво поліпшити якість таких екранів.

Фулерени. В середині 1980-х були відкриті нові аллотропні модифікації карбону - **фулерени**. Фулерени складаються з дискретних молекул. Найбільш добре вивчено фулерен, який складається з молекул C_{60} . Сферична оболонка з 60 атомів створена п'яти- та шестичленними циклами; всі атоми карбону в молекулі ідентичні. Кожен п'ятичленний цикл з'єднано з п'ятьма шестичленними. В молекулі немає п'ятичленних циклів, які б були поєднані один з одним (структура «футбольного м'яча»). Традиційно фулерени зображують з локалізованими одинарними і подвійними міжатомними зв'язками, так що кожний атом карбону пов'язаний двома одинарними зв'язками з двома сусідніми атомами карбону, і подвійним зв'язком з третім сусіднім атомом карбону. Фулерени – це напівпровідники з молекулярним типом зв'язку в кристалічних решітках. Лужні метали М

здатні відновлювати фулерени з утворенням солеподібних **фулеридів** $[M^+]_3[C_{60}]^{3-}$. При низьких температурах (18-40 K) фулериди стають надпровідниками, тобто проводять електричний струм без електроопору. В структурі фулеридів атоми лужних металів займають внутрішні пустоти в щільнішій упаковці. Наприклад, в фулеридах K_3C_{60} та Rb_3C_{60} катіони металів повністю займають всі октаедричні та тетраедричні пустоти гранецентричної кубічної упаковки. В фулериді Cs_3C_{60} частинки C_{60} утворюють об'ємноцентричну кубічну решітку.

Карбін має гексагональну решітку, побудовану з прямолінійних ланцюжків, в яких кожний атом створює по два σ - та π - зв'язки: $=C=C=C=C=C=$. Карбін – напівпровідник ($E_g=1$ eV). За звичайних умов усі елементи IVa підгрупи доволі інертні, за умов високих температур вони стають активними по відношенню до багатьох металів і неметалів.

Силіцій (кремній) Si

В твердому стані при 298 K кремній утворює алмазоподібну кристалічну структуру (ширина забороненої зони кремнію $E_g=106$ кДж/моль). Елементарний кремній в природі не зустрічається. Його мінерали: пісок, кварц, горний криштал, крумін, агат та ін. Кремній синтезують шляхом відновлення кварцу (SiO_2) в електричній печі, а процес Чохральського використовують для вирощування монокристалів кремнію з розплаву елементу. На початку процесу Чохральського зародок кристалу кремнію опускають в розплавлений кремній. Тигель з розплавом кремнію крутять навколо своєї вісі в одному напрямі, а проволочку, на якій підвішено зародок кремнію - в протилежному напрямі, поступово витягуючи її узгоджено з нарощуванням монокристалу кремнію.

Монооксид силіцію SiO може бути одержаним шляхом відновлення SiO_2 , однак найбільш розповсюдженим є диоксид SiO_2 (кварц) – тверда кристалічна речовина з протяжною кристалічною решіткою. Існує багато різних структурних форм SiO_2 ; з них найбільш стабільним є α -кварц, інші модифікації стабільні за умов температур 845-1745 K:



(1)

В структурі кварцу основним будівельним фрагментом є SiO_4 , який часто представляють у вигляді тетраедра. Ці фрагменти з'єднуються один з одним через атоми кисню з утворенням тривимірної решітки. В різних структурних модифікаціях кварцу фрагменти SiO_4 з'єднані різним чином.

Германій Ge

Германій має фізико-хімічні властивості, проміжні між металами та неметалами, тому часто його називають полуметалом. Кристалічна структура германію алмазоподібна (ширина забороненої зони германію $E_g = 64$ кДж/моль). Ge – це сіро-білий полуметал, який не тускніє на повітрі. Кристали германію використовуються в напівпровідниковій техніці, а при їх легуванні галієм Ga та арсеніумом As – в транзисторах.

Станум (олово) Sn

Олово – сріблясто-білий метал, повільно тьмяніє на повітрі, має амфотерні властивості. При охолодженні нижче $13,2^\circ\text{C}$ біле олово (β) переходить в сіре олово (α), при цьому предмети з олова розсипаються (олов'яна чума) в порошок сірого кольору, який має алмазоподібну структуру (ширина забороненої зони сірого олова $E_g = 8$ кДж/моль). Структура білого олова отримується за рахунок викривлення структури сірого олова таким чином, що координаційне число збільшується з чотирьох до шести. Густина білого олова ($7,31 \text{ г/см}^3$) вище, ніж густина сірої модифікації ($5,75 \text{ г/см}^3$).

Плюмбум (свинець) Pb

Свинець - дуже м'який пластичний біло-блакитний метал, який має амфотерні властивості, кубічну щільно упаковану (КПУ) решітку. Температура плавлення свинцю 327°C . На повітрі покривається захисним шаром оксиду. Розбавлені соляна і сірчана кислоти майже не діють на Pb через дуже малу розчинність PbCl_2 та PbSO_4 . Pb легко розчинюється в

азотній кислоті, а також в лугах з утворенням плюмбіт-іонів $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$. У сполуках плюмбум дво- і чотирьохвалентний.

Експериментальна частина

Дослід 1. Виготовлення та властивості аморфного кремнію. (Дослід проводити в витяжному шкафу).

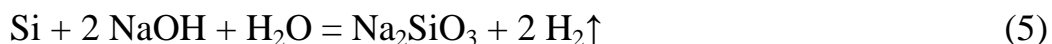
Змішати 1 г сухого, подрібненого в чавунній ступці кварцового піску з 1,5 г порошкоподібного магнію. Суміш висипати в пробірку, закріплену в лапці штативу над листом заліза або азбесту. Прогріти пробірку спочатку по всій довжині, а потім сильно розжарити її дно. При цьому утворюється оксид магнію і аморфний кремній:



Розбити пробірку, перенести продукт прожарювання невеликими порціями в склянку з 20-24 % соляною кислотою. При цьому виділяється водень, який дає невеликі спалахи. На дні склянки накопичується кремній, який можна отфільтрувати.



Невелику кількість одержаного аморфного кремнію обробити в пробірці 20 %-ним розчином їдкого натру. При цьому утворюється силікат натрію:



Дослід 2. Виготовлення германію шляхом відновлення діоксиду германію.

В фарфоровій ступці змішайте рівні об'єми діоксиду германію та сажі. Помістіть невелику кількість одержаної суміші в пробірку та нагрійте. Спостерігайте появу на стінках пробірки германію коричневого кольору. Напишіть рівняння реакції.

Дослід 3. Відновлювальні властивості сполук олова (II).

а) Відновлення перманганату калію хлоридом олова.

В пробірку з розчином перманганату калію (3-5 мл) додати 1-2 мл 2 н розчину соляної кислоти та 3-4 мл розчину солі олова. Що спостерігається? Напишіть рівняння реакції, яка перетікає з утворенням хлориду марганцю (II). В яку ступінь окислення перейде олово?

б) Відновлення біхромату калію.

До розчину хлориду олова (II) додати 1-2 мл соляної кислоти. До підкисленого розчину по краплям додають біхромат калію (2-3 мл). Спостерігається поява зеленого забарвлення внаслідок перетворення іона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в іон Cr^{3+} . Напишіть рівняння реакції, яка перетікає.

в) Відновлення хлориду заліза (III).

В дві пробірки внесіть 1-2 мл розчинів хлориду заліза (III) та гексацианоферрата калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (реактив на іон Fe^{2+}). В обидві пробірки додайте води. Відмітьте колір одержаних розчинів. Одну пробірку збережіть для порівняння, в іншу додайте 2-3 мл хлориду олова (II) та спостерігайте в ній появу синього забарвлення внаслідок утворення $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Чому немає синього забарвлення в першій пробірці?

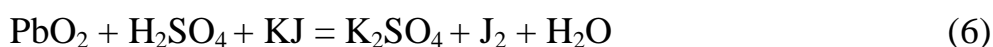
Дослід 4. Окислення сполук свинцю (II) пероксидом гідрогену.

До розчину солі плюмбуму (II) (2-3 мл) додати 2-3 мл 40%-ного розчину їдкого натру та 4-6 мл пероксиду гідрогену. Одержаний розчин $\text{Na}_4[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ розмішати скляною паличкою та нагріти на водяній бані або на маленькому полум'ї пальника. Спостерігати утворення коричневого осаду діоксиду плюмбуму.

Написати рівняння реакцій відновлення нітрату плюмбуму за наявності надлишку їдкого натру, окислення $\text{Na}_4[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ пероксидом гідрогену. Чи можливо окислити Pb (II) біхроматом калію?

Дослід 5. Окислювальні властивості оксиду плюмбуму (IV).

Невелику діоксиду плюмбуму PbO_2 помістіть в пробірку, прибавити 4 мл 2 н сірчаної кислоти, 5-6 крапель йодиду калію та 2-3 краплі крохмалю. Визначити колір розчину та скласти іонно-електронні рівняння реакції:



Дослід 6. Якісні реакції на іон Pb^{2+} .

Для виявлення свинцю в сплавах слід використовувати реакцію, яку називають «золотий дощ». До 1 мл 0.001н розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ долити невеликий надлишок 0.01н розчину KJ. Спостерігається створення золотистих кристалів PbJ_2 . Составити рівняння реакції.

Для виявлення свинцю в сплаві нанести на очищену поверхню зразка дві краплі концентрованої азотної кислоти HNO_3 , через хвилину зняти рідину смужкою фільтрувального паперу, нанести на фільтрувальний папір дві краплі ацетату натрію CH_3COONa для зниження кислотності середовища та одну краплю розчину KJ. Утворення жовтого осаду виявить присутність свинцю.

Дослід 6. Дослідження властивостей кварцового та звичайного скла.

Звичайне скло має у своєму складі силікат натрію і тому нестійке до дії кислот, води та луг. Склад звичайного скла виражається формулою $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Кварцове скло являє собою поліоксид кремнію $(\text{SiO}_2)_n$ і тому розчинюється тільки плавиковій кислоті та в лугах.

Розтерти окремо в ступці кілька шматочків звичайного та кварцового скла, насипати в окремі пробірки, прилити невелику кількість дистильованої води

і 2 краплі індикатору фенолфталеїну. В якій з пробірок змінилося забарвлення фенолфталеїну? Напишіть рівняння реакцій, які зумовили зміну забарвлення.

Дослід 7. Вивчення властивостей кремнієвої кислоти та її солей.

а) Гідроліз солей кремнієвої кислоти (силікатів).

В пробірку налити 2-3 краплі силікату натрію і додати в неї 1-2 краплі розчину фенолфталеїну. Пояснити причину зміни кольору індикатору. Скласти молекулярне та іонне рівняння гідролізу.

б) Вогнестійкість тканин, змочених силікатом натрію (рідким склом).

Шматочок фільтрувального паперу змочити насиченим розчином рідкого скла, для чого видержати його в розчині 10-15 хвилин, висушити над полум'ям пальника або в сушильній шафі та за допомогою щипців внести в полум'я пальника для дослідження вогнестійкості. Для порівняння внести в полум'я такий же шматочок сухого чистого паперу.

в) Одержання золю і гелю кремнієвої кислоти.

В пробірку налити 5 мл розчину силікату натрію. Швидко прилити в пробірку 3 мл однонормального розчину соляної кислоти. Одержаний прозорий розчин являє собою так званий золь кремнієвої кислоти – її колоїдний розчин. Напишіть рівняння реакції виготовлення кремнієвої кислоти. Одержаний золь нагріти на маленькому полум'ї пальника. Спостерігається коагуляція, тобто укрупнення колоїдних частинок в доволі щільну масу, яка називається гелем.

г) Виготовлення малорозчинних солей кремнієвої кислоти.

В невеликий стаканчик з розчином рідкого скла (15-20 мг) опустіть по 2 кристали сульфату міді, сульфату нікелю і хлориду кобальту. При цьому створюються і ростуть довгі забарвлені нитки створюваних солей кремнієвої кислоти. Це пояснюється впливом осмосу в зв'язку зі створенням мономолекулярних напівпроникних оболонок зі створених малорозчинних силікатів (розчинні в воді лише силікати лужних металів). Зазначте їх колір і напишіть іонні рівняння реакцій їх виготовлення.

Дослід 8.Адсорбційна здатність вугілля і скла.

Адсорбційні явища в природі є доволі розповсюдженими. Концентрування газоподібних або розчинених речовин на поверхні твердого або рідкого тіла називається **адсорбцією**, а тіло, на поверхні якого відбувається адсорбція, - **адсорбентом**. Здатність поверхні речовини адсорбувати різні речовини пояснюється особливим станом молекул або атомів, які знаходяться в поверхневому шарі. Часто використовуються в якості адсорбентів активований вугіль та силікагель (висушений осад кремнієвої кислоти).

Налийте в пробірку 5-10 мл розбавленого розчину чорнил, насипте 2-3 г активованого вугілля і, закривши пробірку пробкою, енергійно стряхніть її декілька разів. Потім через складчастий фільтр профільтруйте суміш. Поясніть, чому фільтрат виявився безбарвним. Чим відрізняється активоване вугілля від звичайного?

Дослід 8 .Визначення сортності скла.

Подрібнений зразок скла вагою 1 г висипати в колбочку, прилити 25 мл води, закрити колбочку пробкою з довгою трубкою, яка виконує роль холодильника для пари води, та кип'ятити протягом 20 хвилин. Після охолодження прилити в колбу каплю фенолфталеїну. Наповнити бюретку 0.01н розчином соляної кислоти. До нульової відмітки і обережно, по краплям приливати кислоту в колбу до знебарвлення розчину. За об'ємом витраченої соляної кислоти визначити сортність скла, використовуючи дані таблиці.

Таблиця 9 - Визначення сортності скла

Сорт скла	Кількість мл 0.01 N HCl, яку витрачено на титрування
Кварцове	0
Стійке	0.32-0.65
Тверде апаратне	0.65-2.80
М'яке апаратне	2.80-6.50
Просте (натрієве, або віконне, пляшкове)	>6.50

Контрольні запитання та завдання

1. Які властивості характерні для елементів IV-а підгрупи в зв'язку з будовою електронних оболонок їх атомів?
2. Поясніть перехід від діелектричних властивостей до напівпровідникових та металічних в алотропних видозмінах вуглецю.
3. Монокристал кремнію вагою 50 г містить 3.5 мг-екв алюмінію. Визначте кількість домішки в процентах. Визначте тип провідності в монокристалі та закономірності утворення хімічного зв'язку в кристалі кремнію.
4. Чому при приготуванні розчину GeCl_4 в воді додають соляну кислоту?
5. Скільки літрів водню, виміряного при 270°C та 750 мм ртутного стовпчика, необхідно для виготовлення 1 кг германію, якщо реакція відбувається за наведеною схемою?
$$\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$$
6. В одному кристалі кремнію міститься домішка заміщення бор, а в іншому – сурма. Поясніть, який вид провідності виникає в кожному з кристалів. Вкажіть донорну та акцепторну домішку. Які домішкові рівні при цьому виникають і де вони розташовані в забороненій зоні.?
7. Розрахуйте, якій кількості германію відповідає 1 т золи, яка містить 75% оксиду германію (IV).
8. Напишіть електронні формули атомів елементарних напівпровідників, які розташовані в 4, 5, 6-й групах (III та IV періодів) періодичної системи Д.І.Менделєєва.
9. Які носії заряду створюють власну та домішкову провідність?
10. Що таке фулерени і які вони мають властивості?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8**Хімія напівпровідникових сполук**

Мета роботи: Експериментальне виготовлення та дослідження хімічних властивостей деяких бінарних напівпровідникових сполук.

Теоретичні основи

Кількість напівпровідникових сполук є практично необмеженою. Напівпровідникові властивості мають багато інтерметалічних сполук, сплавів металів та цілий ряд неорганічних сполук. Сюди відносяться багаточисленні оксиди металів, сульфіді, селеніді, телуриди, фосфіді, силіциди, карбіді та ін. Серед складних напівпровідникових сполук найважливіше місце займають сполуки металів з киснем. Багато оксидів навіть за кімнатної температури мають електронну або діркову провідність. Деякі оксиди залежно від природи домішок можуть мати як р-, так і n-провідності. Так, надлишок кисню в Cu_2O (ширина забороненої зони якого $E_g=1.9$ eV) створює діркову провідність. Оксид заліза Fe_2O_3 , створений шляхом прокалювання осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при 500°C , є нерозчинним в кислотах і є амфотерним напівпровідником. Подвійні або потрійні оксиди заліза та двовалентних металів є феритами. Вони мають доменну структуру і дуже великий електричний опір, завдяки чому втрата енергії в них при високій частоті дуже невелика. Загальна формула одного з поширених феритів має вигляд $x(\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)y(\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$. Ферити мають ширину забороненої зони 0.1-0.6 eV, питомий опір 10^2 - 10^7 Ом·см; їх властивості залежать від умов синтезу та від наявності домішок. Ферити широко застосовуються в техніці, зокрема в електроніці, в якості елементів пам'яті».

Напівпровідникові властивості мають багато хімічних сполук, зокрема бінарні сполуки типу $A^x B^{8-x}$, де А- елемент групи х, а В – елемент групи 8-х. До бінарних алмазоподібних напівпровідників відносяться сполуки $A^I B^{VII}$, $A^{II} B^{VI}$, $A^{III} B^V$, $A^{IV} B^{IV}$, $A^{IV} B^{VI}$, $A^I B^{VI}$. До сполук типу $A^I B^{VII}$ належать AgCl , CuBr та ін. До сполук типу $A^{II} B^{VI}$ належать CdS , CdSe , CdTe , ZnS , ZnSe , HgSe та ін. До сполук типу $A^{III} B^V$ належать антимоніди, арсеніди, фосфіді та нітриди елементів головної підгрупи третьої групи: алюмінію, галію, індію та бору (InAs , GaAs і т.д.). До напівпровідникових сполук типу $A^{IV} B^{IV}$ належать SiC , SiGe . До сполук типу $A^{IV} B^{VI}$ належать PbS , PbSe , до сполук типу $A^I B^{VI}$ – Cu_2S , Cu_2O та ін. Великий інтерес викликають більш складні сполуки та тверді розчини: CuFeS_2 , CuInSe_2 та ін. Існують також органічні напівпровідникові сполуки (похідні політіофену та ін.).

При створенні напівпровідникових сполук зберігаються певні закономірності:

1. В напівпровідникових сполуках під час створення зв'язків, близьких до ковалентних, достатньо заповнення sp -орбіталей одного виду атомів, пов'язаних разом. Наявність пустих металічних орбіталей в деяких атомах сполуки не заважає напівпровідниковим властивостям.
2. Напівпровідникові сполуки підлягають **видозміненому правилу октету**, яке можна записати у вигляді:

$$\frac{n_e}{n_a} + b = 8, \quad (8.1)$$

де n_e - загальна кількість валентних електронів в формульній одиниці напівпровідника;

n_a - кількість атомів елементів, які входять до складу бінарної сполуки;

b - кількість зв'язків, які один з цих атомів утворює з іншими атомами.

Слід мати на увазі, що деякі групи складних речовин, наприклад $A^{II}B^{IV}C^{VI}$, і багато інтерметалічних напівпровідників, не задовольняють викладеним вище правилам.

Бінарні алмазоподібні напівпровідники – це бінарні сполуки, створені елементами тих груп Періодичної системи, які рівно відстоять від елементів IV групи: $A^I B^{VII}$, $A^{II} B^{VI}$, $A^{III} B^V$, а також $A^{IV} B^{IV}$.

Ці сполуки кристалізуються в кубічній решітці цинкової обманки (сфалериту). В цій структурі, наприклад у випадку сполуки $A^{III} B^V$, одні атоми (не має значення, A^{III} чи B^V) знаходяться в вершинах та центрах граней куба, а інші – в центрах чотирьох (з восьми) малих октантів куба. Отже, структура цих сполук аналогічна структурі алмазу з тією тільки різницею, що в центрах чотирьох октантів знаходяться атоми іншого виду порівняно з атомами в вершинах та центрах граней. Кожний атом в решітці, наприклад, B^V , знаходиться в центрі правильного тетраедра, а атом A^{III} розташовано по відношенню до нього в вершинах цього тетраедру. Таким чином, координаційне число решітки сполук $A^{III} B^V$ дорівнює чотирьом.

Виникнення чотирьох рівноцінних ковалентних зв'язків пов'язано зі спаруванням трьох електронів від A^{III} з трьома електронами від B^V , а також з донорно-акцепторним (координаційним) зв'язком за рахунок неподіленої s-електронної пари від B^V . При цьому виконується основна вимога тетраедричної координації атомів в кристалічній решітці бінарної сполуки:

$$8 - \frac{n_e}{n_a} = 4, \quad (8.2)$$

де n_e - загальна кількість валентних електронів, яка дорівнює восьми;

n_a - загальна кількість атомів в стехеометричній формулі сполуки, яка дорівнює двом.

Ізоелектронні ряди. Алмазоподібні напівпровідники можна поставити в так звані ізоелектронні ряди, наприклад: $Ge \rightarrow GaAs \rightarrow ZnSe \rightarrow CuBr$; $Sn \rightarrow InSb \rightarrow CdTe$; $Si \rightarrow AlP$; $C \rightarrow BN$. В кожному ізоелектронному ряді перший член – елемент четвертої групи, а наступні – сполуки елементів тих груп, які рівно відстоять в Періодичній системі від четвертої групи. В ізоелектронних рядах періоди кристалічних решіток дуже близькі, однак зі збільшенням різниці в електронегативності елементів в сполуці тип хімічного зв'язку змінюється від ковалентного до іонного.

Зі збільшенням іонного характеру зв'язку збільшується ширина забороненої зони E_g , і напівпровідниковий характер речовини послаблюється, оскільки іонні сполуки є діелектриками. Так, в ізоелектронному ряді германію E_g збільшується від 0.72 eV у германія до 3.0 eV у CuBr. Ширина забороненої зони корелює з температурою плавлення напівпровідникових сполук.

Реальні кристали. Суворе просторова періодичність в розташуванні частинок, з яких складається кристал (далекій порядок) можлива лише в ідеальних кристалах. Для реальних кристалів притаманне порушення просторової періодичності – **дефекти структури**.

Дефекти структури мають великий вплив на процеси в кристалах. Вони можуть бути центрами розсіювання носіїв струму, які знижують активність

останніх, можуть бути джерелом носіїв струму в кристалах, тобто діяти подібно до донорів або акцепторів (зазвичай дефекти мають акцепторні властивості). Дефекти структури можуть суттєво впливати на властивості кристалів (оптичні, магнітні, механічні), особливо в тонких напівпровідникових плівках та в дрібних кристалічних зразках.

Доволі важливими і розповсюдженими дефектами структури реальних кристалів є домішки. Навіть якщо кількість домішок в простій речовині становить не більше $10^{-7} \%$, то в 1 см^3 такої високо чистої речовини налічується приблизно 10^{13} атомів домішок на 10^{22} атомів основної речовини.

Домішки можуть знаходитися в кристалі або у вигляді більш або менш крупних включень, або в розчиненому стані. Процес створення твердого розчину полягає у тому, що домішкові атоми або іони заміщують частину атомів або іонів в вузлах кристалічної решітки або укорінюються в проміжках між ними, тобто в меживузліях. В першому випадку ми маємо твердий розчин заміщення (структура заміщення), в другому – твердий розчин укорінення (структура укорінення). Так, елемент IV групи періодичної системи германій, який вміщує домішки атомів елемента IIIа групи бора або індію, створює тверді розчини *заміщення* з провідністю р-типу. Якщо домішковими атомами елементів Va групи будуть арсен або сурма, створюватимуться тверді розчини заміщення з провідністю n-типу.

Домішкові атоми, які мають більшу валентність, ніж у основних атомів решітки, виконують роль донорів, і створюється провідність n-типу. Донори створюють в забороненій зоні донорний домішковий рівень поблизу дна зони провідності і здатні віддавати електрони в зону провідності. При цьому донори перетворюються в позитивно заряджені іони і не приймають участі в електронній провідності. Напівпровідник з донорними домішками називають n-напівпровідником.

Якщо валентність домішкових атомів менша, ніж валентність основних атомів решітки, то домішки виграють роль акцепторів, і напівпровідник набуває провідності р-типу. Акцепторні рівні розташовуються в забороненій зоні вище стелі валентної зони і захоплюють в валентній зоні електрони,

залишаючи вільні електронні стани – дірки. Таке захоплення супроводжується перетворенням акцепторів в негативно заряджені іони, котрі також не приймають участі в електропровідності. Такий напівпровідник називають р-напівпровідником, і для нього характерна диркова провідність.

Прикладом твердого розчину **укорінення** є кремній, в міжвузліях якого знаходяться домішкові атоми літію, тобто легкого металу з невеликим радіусом. В цьому випадку домішкові атоми металу, незалежно від його валентності, легко віддають свої валентні електрони та виконують роль донорів, визначаючи провідність n-типу.

Роль домішок можуть виконувати атоми не тільки сторонньої речовини, але й атоми основних компонентів, які входять до складу даної напівпровідникової сполуки. Так, сульфід свинцю, який містить надлишок свинцю, тобто надлишок металу, є n-напівпровідником, а в разі надлишку сірки в ньому, тобто в разі надлишку неметалу, - р-напівпровідником, в той час, коли у разі стехіометричного складу електропровідність сульфідів свинцю значно зменшується. Складу таких сполук відповідають формули AB_{1-x} або $A_{1-x}B$. Наприклад, сульфід свинцю може мати склад від $PbS_{0,995}$ до $Pb_{0,995}S$ (включаючи стехіометричний склад PbS). В кристалах таких сполук у разі складу AB_{1-x} частина вузлів решітки виявляється не зайнятою атомами B, і, відповідно, у разі складу $A_{1-x}B$ частина вузлів виявляється не зайнятою атомами A. Такі структури отримали назву **структур віднімання**.

Чисті оксиди CuO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 є діелектриками навіть за високих температур. Але під впливом домішок ці сполуки стають напівпровідниками вже при кімнатній температурі. Наприклад, якщо в NiO ввести невелику кількість літію, то двовалентні катіони Ni^{2+} частково будуть замінені однозарядними іонами Li^+ . Компенсація такого зменшення позитивного заряду частини катіонів в вузлах решітки виникає згідно з вимогою електронейтральності шляхом виникнення в кристалі деякої кількості трьохзарядних іонів Ni^{3+} . Останні виявляють тенденцію до поглинання електронів і виграють роль акцепторних домішок. Таким чином, введення в

кристал катіонів нижчої валентності призводить до створення напівпровідника з провідністю р-типу.

Поруч з домішками розрізняють і інші дефекти структури. Розподіл енергії між частинками твердого тіла, як і між молекулами газу та рідини, є досить нерівномірним. При будь-якій температурі в кристалі є атоми або іони з достатньо високою енергією. Такі частинки набувають здатності до зміщення з вузлів решітки в міжвузлі. Цей процес завжди супроводжується виникненням парних дефектів: вакантного вузла (вакансії) та частинки в міжвузлях (дислокованої частинки). Такі дефекти решітки називаються дефектами по Френкелю. Ці дефекти не залишаються локалізованими та дифундують в решітці. Дислокована частинка переходить з одного міжвузля в інше, а дифузія вакансії відбувається шляхом послідовного («естафетного») заповнення її сусідніми атомами.

Інший тип дефектів структури – дефекти по Шотткі – це вакансії в вузлах решітки, коли атом з високою енергією залишає поверхню кристалу, переходячи в пару. Створювана при цьому вакансія переміщується всередину кристалу внаслідок дифузії «глибинних» атомів на місце цієї вакансії. Дефекти по Шотткі повинні бути парними тільки в стехіометричних іонних кристалах, де згідно умов електронейтральності на кожен вакансію в катіонній решітці повинна бути одна вакансія в аніонній решітці. Окрім вищевказаних точкових дефектів, кожен з яких відноситься до вузла або до міжвузля, розрізняють одно-, двох- та тривимірні дефекти. Дефекти, які поширюються на багато елементарних комірок. До останніх відносяться так звані мікротріщини, мозаїка, мікрокаверни, дислокації та ін. Зміни фізичних властивостей за рахунок таких дефектів бувають величезними.

Сульфід, селенід та телурид кадмію мають ширину забороненої зони 2.4, 1.8 і 1.6 еВ, відповідно. CdS, як правило, має електронну електропровідність, зумовлену відхиленням від стехіометричного складу (дефіцит сірки). Сульфід, селенід та телурид цинку має велику ширину забороненої зони, яка, відповідно, дорівнює 3.6, 2.7 і 2.2 еВ. Монокристали

ZnS, як правило, мають діркову електропровідність, зумовлену відхиленням від стехіометрії за рахунок вакансій цинку.

Властивість речовин випромінювати світлову енергію під дією світла при незначному нагріванні або при пропусканні через них електричного струму, називають **люмінесценцією**. Речовини, які мають люмінесцентні властивості, відносять до **люмінофорів**. Наприклад, сульфіді та інші халькогеніди (селеніди та телуриди) мають властивість випромінювати світло довгий час після їх опромінення. Здатність цих речовин випромінювати променеву енергію пов'язана з їх напівпровідниковими властивостями.

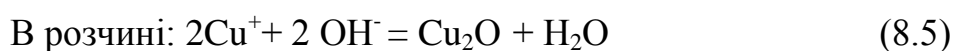
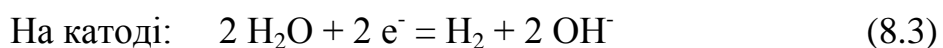
Колір випромінювання люмінофора залежить від наявності слідів (1:10000) активуючих металів, які створюють з люмінофором твердий розчин. Наприклад, наявність слідів сульфідів міді в люмінофорі забезпечує зелене випромінювання, сульфідів срібла – синє, сульфідів марганцю – помаранчеве і т.д. Люмінофори, головним чином сульфідів цинку та кадмію, використовують в електроніці для виготовлення світлочутливих шарів електронно-променевих телевізійних і осцилографічних трубок.

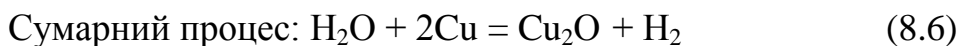
Серед сполук $A^{III}B^V$ особливе місце займає арсенід галію. Велика ширина забороненої зони $E_g=1.4$ eV, висока рухливість електронів дозволяють створювати на основі GaAs прилади: світлодіоди, лазери, транзистори, сонячні елементи та ін.

Експериментальна частина

Дослід 1. Виготовлення оксиду міді (I) Cu_2O електрохімічним методом

Налийте в склянку нагрітий до $80^{\circ}C$ насичений розчин хлориду натрію. В якості катоду і аноду візьміть мідні пластинки, зачистіть їх наждачним папером та опустіть в розчин. Електрохімічну комірку ввімкніть в ланцюг, який складається з джерела постійного струму (50-80 мА), реостату та міліамперметра. Час дослідів -10 хвилин. Спостерігайте процеси.

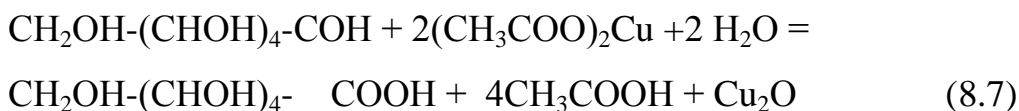




На катоді виділяється водень, в розчині і на аноді з'являється осад Cu_2O у вигляді тонкого порошку кармінно-червоного кольору.

Дослід 2. Виготовлення оксиду міді (I) Cu_2O хімічним методом

В пробірку налити 5 мл 10%-ного розчину ацетату міді та 3 мл 15%-ного розчину глюкози. При нагріванні виділяється кармінно-червоний осад оксиду міді:



Дослід 3. Виготовлення оксиду заліза(II)

Помістіть в пробірку невелику кількість сухого оксалату заліза FeC_2O_4 та обережно нагрійте на полум'ї спиртівки до утворення FeO чорного кольору. Складіть рівняння реакції розкладання оксалату заліза. FeO є дірковим напівпровідником, що зумовлене надлишком в ньому кисню надстехіометричного складу.

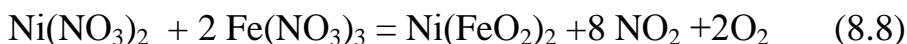
Дослід 4. Виготовлення оксиду заліза(III) Fe_2O_3

Оксид заліза Fe_2O_3 є амфотерним напівпровідником: в залежності від обробки (в окислювальному та відновлювальному середовищі) може бути електронним чи дірковим напівпровідником. Налити в пробірку 3-4 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та добавте 2-3 мл концентрованого розчину аміаку. Осад, який випав, промийте на фільтрі водою, висушіть і прожарте в тиглі при 500°C . Одержаний червоний порошок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не розчиняється в кислотах. Напишіть рівняння реакції.

Дослід 5. Синтез фериту

Ферити можна розглядати як солі залізистої кислоти HFeO_2 , яка відповідає гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Гідроксид заліза має слабо виражені амфотерні властивості. Свіжоосаджений $\text{Fe}(\text{OH})_3$ легко розчиняється в розчинених кислотах, що визначає його основні властивості. Разом з тим, він проявляє і слабкі ознаки кислотних властивостей, оскільки розчиняється в гарячих розчинах сильних лугів з утворенням феритів.

Створення фериту нікелю $\text{Ni}(\text{FeO}_2)_2$ можна показати наступним рівнянням реакції:

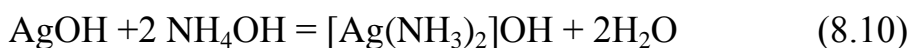
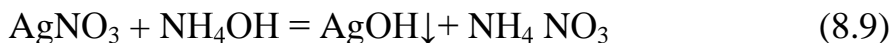


Розрахувати кількість нітратів двовалентного нікелю та тривалентного заліза, необхідних для одержання 1 г фериту, вважаючи вихід за 100%.

Зважте потрібну кількість солей, розчиніть суміш цих солей в воді, вилийте розчин в порцелянову чашку і випаруйте. Після повного випарювання розчину продовжувати и нагрівати сухий осад до повного виділення оксидів азоту. Твердий залишок ретельно розтерти в ступці, змішати з кусочком м'якого парафіну та спресувати у вигляді пігулки. Покласти пігулки в порцеляновий тигель, піддати її відпалу в електропечі при температурі 1000-1200⁰С протягом 10-15 хвилин. Одержаний після відпалу напівпровідниковий матеріал ферит має питому провідність при кімнатній температурі в межах 10⁻⁶-10⁻².

Дослід 6.Виготовлення сульфіду срібла

В даний час фотоелементи з Ag₂S широко застосовуються. Одним з поширеніших методів виготовлення Ag₂S є метод осадження його з розчинів. Налити в пробірку 2 мл розчину AgNO₃ та додати розчин аміаку до тих пір, поки білий осад AgOH, який випав, не розчиниться:



В одержаний розчин аміаку срібла долити 10%-ний розчин Na₂S. Зазначити колір осаду та дослідити дію на нього соляної і азотної кислоти. Написати рівняння реакцій.

Дослід 7.Виготовлення сульфіду цинку

Налийте в пробірку 3-4 мл 10%-ного розчину ZnSO₄ та додати до нього (в якості буфера) 1 мл 3%-ного розчину CH₃COONH₄. Після перемішування розчину прилити до нього 10%-ний розчин Na₂S. Створений білий осад промити на фільтрі 10%-ним розчином CH₃COOH. Частину осаду ZnS дослідити на дію соляної кислоти, решту осаду висушити між шарами фільтрувального паперу та помістити до сушильної шафи та сушити при 80⁰С.

Після опромінення сухого сульфіду цинку світлом (протягом 5-7 хвилин) покладіть його в темний ящик і спостерігайте люмінофорні

властивості ZnS. Випишіть рівняння реакції виготовлення сульфідів цинку. Поясніть роль ацетату амонію.

Дослід 8. Виготовлення сульфідів кадмію

Налийте в пробірку 3-4 мл 10%-ної солі кадмію та долийте стільки ж 10%-ного розчину сульфідів натрію. Утворений осад CdS відфільтрувати та промити водою, висушити між шарами фільтрувального паперу. Який колір осаду? Помістити частину осаду CdS в пробірку та подіяти на нього соляною кислотою. Зазначити відмінне відношення осадів ZnS та CdS до соляної кислоти та пояснити це, виходячи з того, що ці речовини мають різні добутки розчинності: $PP_{CdS}=3.6 \cdot 10^{-29}$; $PP_{ZnS}=4.5 \cdot 10^{-24}$. CdS освітити 5-7 хвилин електричною лампою та покласти в чорний ящик. Спостерігати люмінофорні властивості сульфідів кадмію.

Дослід 9. Синтез люмінофора, активованого міддю

Для синтезу люмінофора використати 20 г кристалічного сульфідів цинку ZnS (хімічно чистого (х.ч.) марки «для люмінофорів»), розчин сульфату купруму (II), який містить $4 \cdot 10^{-4}$ г/мл іонів Cu^{2+} , та розчин хлориду натрію, який містить $4 \cdot 10^{-2}$ г/мл NaCl.

Розрахувати об'єми розчинів сульфату купруму та хлориду натрію, якщо до 1 г ZnS треба додати $4 \cdot 10^{-4}$ г- іонів Cu^{2+} , а хлорид натрію складає 2% від наважки ZnS.

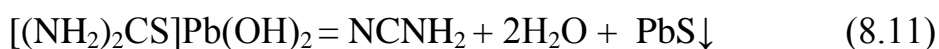
Зважити на аналітичних вагах 20 г сульфідів цинку. Розрахувати об'єми розчинів, відміряти мірними циліндрами або бюретками (для кожного розчину використовувати окремий мірний циліндр або бюретку) та перенести в чашку з сульфідом цинку. Ретельно перемішати суміш скляною паличкою до одержання сметаноподібної маси. Одержану однорідну масу поставити в сушильну шафу при $105-120^{\circ}C$, накривши порцелянову чашку фільтрувальним папером. Через кожні 10 хвилин виймати чашку, спочатку перемішувати масу паличкою, а потім розтирати її товкачиком.

Сушка вважається закінченою, коли маса перетвориться в порошок. Одержаний порошок розтерти товкачиком в ступці та перенести невеликими порціями в порцеляновий тигель, ущільнюючи кожен перенесену порцію легким постукуванням тигля об стіл.

Користуючись тигельними щипцями помістити тигель в гарячу муфельну піч при $700-800^{\circ}\text{C}$ та держати його в ній протягом 30 хвилин, після чого тигель вийняти та охолодити в ексикаторі. Одержаний спечений корольок є люмінофором, в чому можна переконатися наступним чином. Не виймаючи корольок з тигля, видалити з його поверхні корочку та подержати 2-3 хвилини на сонячному світлі або піднести до електричної лампи накаливання. Потім швидко перенести тигель з корольком в затемнене приміщення або в чорну коробку. Спостерігати випромінювання королька та зменшення інтенсивності випромінювання з часом. Повторити опромінення люмінофора та знову спостерігати підсилення його люмінесцентних властивостей. Таким же чином перевірити відсутність випромінювання вихідного сульфїду цинку.

Дослід 10. Виготовлення напівпровідникових плівок сульфїду свинцю методом хімічного осадження

Плівку виготовляють на скляній підкладці шляхом повільного осадження із свіжо виготовленого розчину тіосечовини та солі свинцю. При швидкому осадженні неможливо одержати добре зчеплену з поверхнею плівку певної структури. Повільного перебігання процесу досягають тим шляхом, що спочатку одержують проміжну комплексну сполуку з сечовиною $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]\text{Pb}(\text{OH})_2$, яке поступово розкладається на ціанамід, воду та сульфїд плюмбуму:



Якість плівки залежить від концентрації реагентів – від атомного співвідношення $\text{Pb} : \text{S}$ в вихідних речовинах, а також від температури реакції. Внаслідок окислювання поверхні плівки змінюється її провідність, тому необхідно проводити відпал плівки, що забезпечить її стабільність. Плівки можна одержувати одним з трьох нижчеперелічених способів.

1. В високій скляній склянці об'ємом 50 мл змішати 5 мл 1.5 М розчину тіосечовини та 15 мл 1 М розчину ацетату плюмбуму та помістити туди вертикально скляну пластинку. Потім в стакан прилити 20 мл дистильованої води, перемішуючи скляною паличкою, але не торкаючись при цьому пластини. Додати 8 М розчину лугу таким чином, щоб майже цілком вкрити

пластинку та, перемішуючи розчин, нагріти до 50°C на пісковій бані. При перемішуванні необхідно перекаламучувати чорний осад на дні, щоб не було нерівномірного осідання плівки на підкладку. Через 10 хвилин пластинку вийняти з розчину, промити сильним струменем води, щоб змити чорні пластівці, що причепилися до плівки, та покласти в шафу для сушки та відпалу (температура в шафі 100°C). Після охолодження пластинки заміряти фотопровідність плівки. За кількістю витрачених розчинів розрахувати атомне співвідношення $\text{Pb} : \text{S}$ в вихідній суміші.

2. В хімічній склянці змішати по 15 мл 0.42 М розчину тіосечовини і 0.21 М розчину ацетату плюмбуму та покласти туди скляну пластинку. Потім, перемішуючи скляною паличкою розчин так, щоб не торкатися пластинки, повільно прилити 15 мл 1.78 М розчину гідроксиду калію та нагріти на плитці (70°C) до появи пари. Видержати пластинку в склянці після нагрівання не менш 10 хвилин. Розрахувати атомне співвідношення $\text{Pb} : \text{S}$ в вихідній суміші.

3. Протягом 15 хвилин в хімічній склянці перемішувати суміш з 24 мл 0.2 М розчину тіосечовини, 1.5 М розчину ацетату плюмбуму та 3 мл 50%-ного розчину гідразін-гідрату, поки суміш не набуде брудно-зеленого кольору, та покласти туди вертикально пластинку. Потроху доливати 8 М розчин NaOH , щоб покрити майже всю пластинку, не припиняючи перемішування. Не нагріваючи, видержати пластину в склянці 10 хвилин. Розрахувати атомне співвідношення $\text{Pb} : \text{S}$ в вихідній суміші.

Контрольні запитання та завдання

1. Наведіть приклади дефектів структури реальних кристалів (структури заміщення, укорінення і віднімання).
2. Які сполуки відносяться до бінарних алмазоподібних напівпровідників? Вкажіть тип хімічного зв'язку в бінарних напівпровідниках.
3. Розрахуйте процентний склад (вагові %) атомів в CdSe , PbS , InP . Вкажіть валентні електрони кадмію та сірки. Напишіть електронні формули атомів і іонів плюмбуму, сірки, кадмію, індію, фосфору, селена.

4. Як зміниться ширина забороненої зони в ізоелектронному ряду Ge-GaAs-ZnSe-CuBr? Вкажіть закономірності створення хімічного зв'язку в кристалі CuBr.
5. Для виготовлення напівпровідникової сполуки InAs необхідно провести очищення індію електролітичним шляхом. Наведіть схему електролізу в розчині $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, якщо стандартний електродний потенціал індію дорівнює - 0.34 В. Вкажіть закономірності створення хімічного зв'язку в напівпровідникові InAs.
6. Які закономірності створення хімічного зв'язку характерні для напівпровідників?
7. Вкажіть закономірності створення хімічного зв'язку в ізоелектронному ряду α -Sn, InSb, CdTe.
8. Як впливають дефекти структури на електропровідність напівпровідників?
9. Яке явище називають люмінесценцією? Які речовини є люмінофорами?
10. Злили разом 100 мл 1М розчину азотнокислого плюмбуму та 100 мл розчину сірчастого натрію. Розрахуйте атомне співвідношення Pb : S в вихідній суміші. Який тип провідності має виготовлена плівка?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Коваленко Д.Е. Химические методы анализа.-Учеб. пособие по лаб.практикуму.- Харьков: Нац. Аэрокосм.ун-т «Харьк.авиац.ин-т», 2004. – 59 с.
2. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т. - М.: Мир, 2002.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1991. - 432 с.
4. Руководство к выполнению лабораторных работ по химии: учеб. пособие / Волкова Н.Д., Шепелева А.И., Батракова И.А.-Харьков: Харьк. авиац. ин-т, 1996.- 61 с.
5. Коваленко Д.Е. Аналитическая химия.- Консп. лекций.- Харьков: Нац. Аэрокосм. ун-т «Харьк.авиац.ин-т», 2000. – 88 с.

6. Физико-химические свойства элементарных и бинарных полупроводников: учебное пособие по лабораторному практикуму./ Ионычева Л.С., Волкова Н.Д., Крапивная Е.Д., Толмачева Т.И.- Харьков: Харьк. авиац. ин-т, 1981.- 42 с.
7. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. - М.: Высш. Школа, 1975. - 302 с.
8. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. - М.: Металлургия, 1973. - 496 с.
9. Химия металлов /Засорин А.П., Врагова С.Н. .- Харьков: Харьк. авиац. ин-т, 1979.- 60 с.
10. Химический анализ веществ/ Н.И.Захарченко, В.В.Середенко.- Учеб. пособие.- Харьков: Нац. Аэрокосм. ун-т «Харьк.авиацин-т», 2004. – 43 с.
11. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов. Вып.1 Наноструктурированные материалы. М.: МГУ, 2006. - 116 с.
fmg.inorg.chem.msu.ru, www.hsms.msu.ru

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних робіт
«Хімія матеріалів»

з дисципліни «Хімія матеріалів та фазові перетворення»
для студентів спеціалізації **6.090102 «Фізичне матеріалознавство»**

Укладачі: КЛОЧКО Наталя Петрівна
КОПАЧ Володимир Романович

Відповідальний за випуск Г.С.Хрипунов

Роботу до видання рекомендував **А.Ф. Сук**

Редактор О.Ю. Цигіпова

План **2008 р.**, поз. **15** / ____.

Підписано до друку _____. Формат 60×84 1/16. Папір друк. №2.

Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 2,9

Обл.-вид. 3,1. Тираж 50 прим. Зам. № _____. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.

Друкарня НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

